

Title	集束イオンビーム直接蒸着装置の開発とその応用に関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	長町, 信治
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1998-03-23
URL	http://dx.doi.org/10.11501/3135663
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

集束イオンビーム直接蒸着装置の開発と
その応用に関する研究

1997年11月

長町 信治

内容梗概

集束イオンビーム技術は、1970年代の終わりに液体金属イオン源の出現とともに始まり、半導体素子の微細加工手段として開発がおこなわれてきた。集束イオンビーム技術を生み出した液体金属イオン源は、実効的なソースサイズがきわめて小さい、輝度が大きい、金属イオンが容易に得られるといった特質を持つ。このような液体金属イオン源の特質により、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のビーム径を得ることが比較的容易であり、ビーム電流値は小さくてもビーム電流密度はきわめて大きいといった集束イオンビームの特長が生じる。一方、イオンビームを用いた成膜方法として、低エネルギーのイオンビームを直接基板上に堆積させるイオンビーム蒸着法が知られている。エネルギーおよび蒸着量の制御が容易であり、また構造を制御できる可能性もあり、1970年代より研究がおこなわれてきた。しかし、残留ガスが蒸着面に入射する線束密度とイオンの線束密度に大きな差をつけることができなかつたため不純物を多く含む薄膜が形成される場合が多く、これがイオンビーム蒸着法の実用化をさまたげる最大の要因であった。もし、集束イオンビームでイオンビーム蒸着をおこなえばイオンビーム蒸着法における純度の問題は解消し、その利点を追求することが可能となる。また、集束イオンビームであることによる微細加工能力はそのまま生かされる。著者は、このような可能性に注目し、集束イオンビーム直接蒸着法という手法を考案し、新しい成膜方法として確立することに成功した。そのための最大の技術的課題は、エネルギーが $30\sim 200\text{ eV}$ でビーム径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の低エネルギー集束イオンビームを実現する装置の製作であった。

本論文は、著者がおこなってきた、集束イオンビーム直接蒸着法を確立するための集束イオンビーム直接蒸着装置の開発とその応用研究の成果をまとめたものである。

第1章においては、本研究の主題である集束イオンビーム直接蒸着法に関し、母体となる二つの技術、すなわち集束イオンビーム技術とイオンビーム蒸着技術について回顧し、集束イオンビーム直接蒸着法がそれらの技術に対してどのような位置づけにあり、またいかに高純度成膜を期待することが出来るかを議論する。

第2章においては、集束イオンビーム直接蒸着法を実現するために最も大きな技術的課題である低エネルギー集束イオンビームを開発した過程、すなわち光学系評価手法（シミュレーション手法）の確立、それを用いた低エネルギー集束イオンビーム装置の設計、同装置の製作、および得られた低エネルギー集束イオンビームの特性について述べる。得られた Au^+ ビームはエネルギー $30\sim 200\text{ eV}$ で最小ビーム径 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 、ビーム

径0.4～7 μm においてビーム電流密度は～30 mA/cm²であり、世界で初めて低エネルギーでかつ1 μm 以下に集束したイオンビームを実現することができた。

第3章においては、もう一つの技術的課題である直接蒸着に用いるための液体金属イオン源に関して、合金を用いた液体金属イオン源の特長、イオン源の構造（含浸電極型液体金属イオン源）、開発した導電体用液体金属イオン源、超伝導体用液体金属イオン源、および磁性体用液体金属イオン源について述べる。導電体用イオン源としてAu-Si合金イオン源、Au-Cu合金イオン源、Au-Cu-Si合金イオン源、Au-Cu-Ge合金イオン源、Al-Au-Ge合金イオン源、Au-Cu-Al合金イオン源、Au-Cu-Al-Ge合金イオン源およびNb-Au-Cu合金イオン源が、超伝導体用イオン源としてNb-Au-Cu合金イオン源が、また磁性体用イオン源として、Cu-Co-Nb-Au合金イオン源が十分なビーム安定性と100時間以上の寿命をもち、実用に足る性能を満足した。

第4章においては集束イオンビーム直接蒸着法で成膜した薄膜の評価について、付着確率の測定、蒸着膜の純度測定、蒸着膜の電気特性、蒸着膜の超伝導特性、および蒸着膜の結晶構造について述べる。付着確率に関しては従来の測定結果に対してより確度の高い精密な測定結果を得ることができた。純度に関してオージェ電子分光法と2次イオン質量分析法を用いてAu試料の分析をおこない、電流密度と残留ガス圧から予想される純度と矛盾しない高純度が達成されていることを確認した。この結果により、集束イオンビーム直接蒸着法が高純度薄膜を作製することのできる新しい手法であることを証明した。電気特性に関し、Au、Cu、Alについて抵抗率を測定し、エネルギーに対する明瞭な依存性は認められないこと、バルク抵抗値の1.2～1.6倍（Au、Cu）、2.2～2.7倍（Al）という薄膜として実用上問題のない抵抗値であることを確認した。超伝導特性に関しては、Nbの臨界温度の測定をおこない、エネルギーに対する依存性は認められないこと、8.5～9 Kという実用に足る臨界温度を持つことを確認した。蒸着膜の結晶構造に関しては、反射高速電子回折法、透過電子顕微鏡像およびX線回折法により解析した結果、最表面はアモルファスに近い状態であること、結晶粒径が30～100 nmの多結晶であること、各結晶粒は偏った配向をしている可能性があるという結果を得た。

第5章においては、集束イオンビーム直接蒸着法の応用に関し、絶縁物上への蒸着、回路修正への応用、弾性表面波素子への応用、SQUIDへの応用、磁気多層膜への応用、および微小試料に対する電極形成について述べる。絶縁物上への蒸着は、有限な抵抗値で接地された金属パターンから蒸着を始めることにより電荷の逃げ道を自身で作製しながらパターンを延長する手法を確立した。曲面上への蒸着に関しては、ビーム位置が補正可能

な範囲であれば、可能であることを確認した。回路修正への応用では、保護膜に覆われているICの配線パターン間の接続が低抵抗で可能であることを確認した。弾性表面波素子への応用では、複数の金属により電極の作製が可能であり、その基本的な特性に関してリソグラフィの工程を用いて作製されたフィルターと比較して遜色のないものであることを確認した。SQUIDへの応用では、準平面型ジョセフソン接合のマイクロブリッジ部分を集束イオンビーム直接蒸着法により作製し、DC-SQUID磁力計を構成してそれが従来のものと比較して遜色のない性能を持つことを確認した。磁気多層膜への応用において、合金イオン源と質量分離器による金属多層膜作製の手法を確立し、巨大磁気抵抗効果の発現を確認した。また同時に、膜厚、平坦度等の制御において原子層程度の精度が可能であることが明らかになった。微小試料に対する電極形成においては、他の方法では電極の形成が不可能であるような微小で脆弱な試料に対して電極の形成が可能であることを明らかにした。

最後に第6章において、本研究において得られた成果をまとめ、集束イオンビーム直接蒸着法が今後どのような基礎的な研究手段として利用できるか、またどのような実用的な応用技術として展開が可能であるかについて議論する。

集束イオンビーム直接蒸着装置の開発と
その応用に関する研究

目次

第1章 序論.....1

1-1. 緒言.....1

1-2. 集束イオンビーム技術.....2

1-2-1. 集束イオンビーム技術の原理と歴史.....2

1-2-2. 集束イオンビーム装置.....4

1-2-3. 集束イオンビーム技術とその応用.....7

1-3. イオンビーム蒸着技術.....16

1-3-1. イオンビーム蒸着技術の歴史.....16

1-3-2. イオンビーム蒸着の原理と装置.....17

1-3-3. DLC、金属、半導体の成膜.....18

1-4. 集束イオンビーム直接蒸着法.....21

1-4-1. 集束イオンビーム直接蒸着法の原理と特長.....21

1-4-2. 集束イオンビーム直接蒸着法への期待.....23

1-5. 本研究の目的.....26

1-6. 本研究の内容.....27

第1章の参考文献.....29

第2章 低エネルギー集束イオンビーム装置.....35

2-1. 緒言.....35

2-2. 光学系評価手法.....36

2-3. 光学系の探索と評価.....39

2-4. 低エネルギー集束イオンビーム装置の構成.....49

2-5. 低エネルギービームの特性.....53

2-5-1. ビーム径、ビーム電流密度.....53

2-5-2. ビーム位置.....57

2-5-3. 実測結果と計算結果との比較と考察.....57

2-6. 光学特性の改良に関する考察.....61

2-7. 結言.....66

第2章の参考文献.....67

第3章 直接蒸着用液体金属イオン源.....68

3-1. 緒言.....68

3-2. 合金を用いた液体金属イオン源.....70

3-3. イオン源の構造（含浸電極型液体金属イオン源）.....74

3-4. 導電体用液体金属イオン源.....79

3-5. 超伝導体用液体金属イオン源.....85

3-6. 磁性体用液体金属イオン源.....91

3-7. エネルギー分布の測定.....92

3-8. 結言.....94

第3章の参考文献.....95

第4章 集束イオンビーム直接蒸着法で成膜した薄膜の評価.....98

4-1. 緒言.....98

4-2. 付着確率.....99

4-3. 蒸着膜の純度.....103

4-4. 蒸着膜の電気的特性.....105

4-4-1. 抵抗率の測定.....105

4-4-2. ショットキー接合の作製.....107

4-5. 蒸着膜の超伝導特性.....109

4-6. 蒸着膜の結晶構造.....112

4-7. 結言.....114

第4章の参考文献.....115

第5章 集束イオンビーム直接蒸着法の応用.....116

5-1. 緒言.....116

5-2. 絶縁物上および曲面上への蒸着.....117

5-2-1. 絶縁物上への蒸着.....117

5－2－2．曲面上への蒸着.....	119
5－3．回路修正への応用.....	120
5－4．弾性表面波素子への応用.....	122
5－5．SQUIDへの応用.....	129
5－6．磁気多層膜への応用.....	134
5－7．微小試料に対する電極形成.....	137
5－8．結言.....	140
第5章の参考文献.....	141
第6章 結論.....	143
6－1．低エネルギー集束イオンビーム装置の研究（第2章）.....	143
6－2．直接蒸着用液体金属イオン源の研究（第3章）.....	144
6－3．集束イオンビーム直接蒸着法で成膜した薄膜の評価研究（第4章）.....	145
6－4．集束イオンビーム直接蒸着法の応用研究（第5章）.....	146
第6章の参考文献.....	148
謝辞.....	149
研究業績目録.....	151

第1章 序論

1－1．緒言

近年、エレクトロニクス技術が急速に発達し、10年前、20年前には考えられなかったような恩恵を享受することができる。20年前に大学の大型計算機センターにおいておこなっていた数値計算を、現在では個人が所有するパーソナルコンピュータを用いて高速におこなうことができる。このようなエレクトロニクス技術の著しい性能の向上およびコストの低減は、その多くの部分を半導体デバイスの微細加工をおこなうプロセス技術に依存している。プロセス技術は大きく分けて、成膜技術、パターニング技術およびエッチング技術に分類することができる。成膜技術、パターニング技術およびエッチング技術はさらに多くの手法に分類され、そのそれぞれが独自の歴史を持ちながら発展してきた。現在主流となっているのは、シリコンの論理素子を大量に生産するために用いられる手法である。主流以外にも、特定のプロセスにおいて有用性が確立され、デバイスの生産に用いられている手法は多い。また、アイデアが提出され長期間研究されながら実用的な手法として確立されるに至っていない手法も多数存在している。本研究のテーマである、集束イオンビーム直接蒸着法の母体である集束イオンビーム技術とイオンビーム蒸着技術についてみると、集束イオンビーム技術はデバイスの生産のための手法あるいは開発のための手法として研究が続けられたが、研究の過程でプロセスを評価するための手段として有用であることが認識され、実用的な技術として生産ラインに取り入れられるようになった。質量分離したイオンビームをそのものを堆積させて成膜する（狭義の）イオンビーム蒸着法は、20年におよぶ研究期間を経過した現在も各地で研究が続けられている。そのような様々な手法も組み合わせることにより、思いがけない効果を生じることがある。集束イオンビーム技術とイオンビーム蒸着技術をかけ合わせた集束イオンビーム直接蒸着法は、単にイオンビーム蒸着法を微細なビームでおこなうことにより選択的な成膜（パターニングと成膜が同時に進行する）ができるだけのものであろうか？集束イオンビームの特質をビームの微細さのみに求めると選択的成膜というやや常識的な特性が期待されるのみである。しかし、液体金属イオン源を用いる集束イオンビームには、ビーム電流密度が、プラズマからイオンビームを引き出すイオン源を用いたイオンビーム装置と比べて、3～6桁大きいというもう一つの重要な特質がある。この特質に注目するとき、イオンビーム蒸着法の最大の課題であった純度の問題を解決する一つの成膜手法となり得ることが予想でき

る。

本研究のテーマである集束イオンビーム直接蒸着法は、このように新しい微細加工の手段という面と新しい成膜手法という面の二つの側面を持っている。また、成膜技術であると同時にパターンニング技術であり、最終エネルギーを変更することのみによりエッチング技術、露光技術、あるいは不純物導入技術にもなる、プロセス技術のすべての要素を持つ新技術である。

本章では、集束イオンビーム直接蒸着法の母体となった二つの技術、すなわち集束イオンビーム技術とイオンビーム技術について概説した後、集束イオンビーム直接蒸着法に期待することのできる特質について考察する。

1－2．集束イオンビーム技術

1－2－1．集束イオンビーム技術の原理と歴史

（1）集束イオンビーム技術の原理

集束イオンビーム（Focused Ion Beam）とは、液体金属イオン源（Liquid Metal Ion Source）から得られたイオンビームを電磁界レンズ、アパーチャ（aperture）などを用いて数 μm 以下に絞ったイオンビームのことである。その歴史は液体金属イオン源の出現とともに始まった。

液体表面に強電界を加えると、電界による静電的な力と表面張力との競合により、テイラーコーン（Taylor cone）と呼ばれる円錐が発生し、先端部分の電界がある強度を超えると液体が噴出する現象は、水、油、グリセリン等において知られていた¹⁾。その後、主にイオンロケットの開発過程において液体金属においても同様な現象があり、この場合には金属イオンが発生することが確認され、イオン源に応用することが可能であることが判明した^{2、3)}。実用的な液体金属イオン源として報告され、その実効的な線源径がきわめて小さく、かつ輝度がきわめて大きいというその特長が明らかにされたのは1975年である⁴⁾。液体金属イオン源を用いた集束イオンビームの特長は、まさに液体金属イオン源の特長に起因するものである。実効的な線源径が小さい（ $\sim 50\text{nm}$ ）ことは、レンズにより線源を特に縮小することなく投影しても $1\mu\text{m}$ 以下のビーム径が原理的には容易に得られることを意味している。また、輝度がきわめて大きいことは、得られるビームの電流密度が大きい（通常用いられるプラズマ型イオン源から得られるビームの電流密度よ

り3～6桁大きい）ことを意味する。このように、微細なビーム径でありながら、きわめて大きな電流密度を持つことが、集束イオンビームの特異的な特長である。

また、集束イオンビームはイオンビームの持つ一般的な特長である制御性の良さ、すなわち電磁界により位置、エネルギーを容易にかつ精密に制御することが可能であること、およびエネルギー領域、イオン種の適当な選択によりエッチング、成膜、注入、露光等の様々な加工の能力をあわせ持つ。そのため、多様な加工を微細な領域において集束イオンビームのみを用いておこなうことが可能である。

（2）集束イオンビーム技術の歴史

集束イオンビーム技術が微細加工技術として認知され、技術そのものの開発とともに応用が研究されるようになったのは、1979年にSeliger等が金の薄膜上にエネルギーが 55keV の Ga^+ ビームを線状に走査し、幅が $0.1\mu\text{m}$ 以下の溝がスパッタエッチングにより形成されたという報告⁵⁾からである。

その後、ただちに集束イオンビーム露光が、また引き続きマスクレス（maskless）イオン注入への応用が試みられた。集束イオンビーム露光においては、上記 55keV の Ga^+ ビームのPMMA（一般にレジストと呼ばれる感光材料のうち、電子ビーム露光で最も一般的に使用される有機感光材料）に対する飛程は $0.1\mu\text{m}$ に満たず、実用的なレジストの厚み（ $0.5\sim 1\mu\text{m}$ ）に対応できないために、 $100\sim 200\text{keV}$ の加速エネルギーを持ち、 Ga より質量の小さいイオン、あるいは多価イオンの発生と利用を可能にする合金イオン源と質量分離器を備えた集束イオンビーム装置が開発された。また、マスクレスイオン注入用にも、プラズマ型イオン源を用いた通常のイオン注入装置と同程度のエネルギー（ $50\sim 200\text{keV}$ ）が必要とされ、また、単体ではイオン化が困難な不純物源（ B 、 As 、 Si 、 Be 等）のために合金イオン源の使用が必須のため、集束イオンビーム露光用とほぼ同じ装置が開発された。しかし、基本的に大量生産に対応することが困難なため、生産に適用されるには至らず、研究的な用途に用いられている。スパッタエッチングのための装置は、 Ga^+ 専用機でエネルギーが $20\sim 50\text{keV}$ のものが使用される。

1980年代の半ばに、有機金属ガス雰囲気中でエネルギービームを照射しガスを分解して金属を成膜する手法が集束イオンビームに適用され、集束イオンビームアシスト蒸着法が始まり、それまでのエッチング、露光、イオン注入に加えて成膜が新たな機能として加わった。膜質は、純度に関しても電気的な特性についてもバルク金属とは異なるが、遮光あるいは電圧測定のための電極形成といった用途に限れば実用的な手段になるため、集

束イオンビームアシスト蒸着法とスパッタエッチングを組み合わせた、フォトリペア装置あるいはIC修正装置が出現した。しかし、レーザービームを用いるリペア装置に対してビーム径が小さい点のほかは、必ずしも優位性はないため、生産ラインで採用されるには至らなかった。

集束イオンビームを微細ビーム径のイオン銃として分析、観察に用いる試みは、集束イオンビームの出現当初より始まった。その代表的なものは走査イオン顕微鏡（Scanning Ion Microscopy）である。その他にも、2次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectroscopy）のイオン銃にも用いられている。スパッタエッチング機能と走査イオン顕微鏡機能を組み合わせた半導体用の断面観察装置が1980年代の終わりに出現し、半導体プロセスにおいてプロセス条件の解析用、あるいはICの故障解析の手段として定着し、生産ラインに組み込まれる装置になっている。また、同様な装置が透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy）の試料作製に用いられるようになった。

1-2-2. 集束イオンビーム装置

前項において述べたように、集束イオンビーム装置には大きく分けて、Ga⁺専用でエネルギーが20～50keV程度の装置（装置と言うよりイオン銃に近いものもある）と、合金イオン源を使用し、質量分離器をそなえ、エネルギーが50～200keV程度の装置の2種類がある。前者はスパッタエッチング、集束イオンビームアシスト蒸着、走査イオン顕微鏡等のためのものであり、マスキリペア装置あるいはIC断面観察装置といった専用装置になっているものもある。後者は集束イオンビーム露光、イオン注入に用いられる装置であるが、用途が限定された専用装置にはなっていないことと、その機能の多様さから研究用の装置と呼ぶことができる。以下に、この両者の構成例を示す。

エネルギー50keVのGa⁺専用集束イオンビーム装置鏡筒の概念図⁶⁾を図1-1に示す。Ga液体金属イオン源、2組の静電レンズ、アパーチャ、2段構成の偏向電極（deflector）、それらを内部に含む真空系その他、ビーム軸の補正（steering）とブランキング（blanking）を兼ねる電極、非点収差補正用の電極（stigmeter）および図には示されていないが鏡筒出口に装着される2次電子検出用のチャンネルプレート（channel plate）から構成されている。第1レンズは引き出し／加速をも兼ねた3枚構成の非対称レンズである。偏向電極は第2レンズと試料ステージ（sample stage）間に配置する場合と、この例のように第2レンズの上流に配置する場合がある。上流に配置する場合には、偏向電極を2段構成にして一度偏向した軌道を下流側の電極により反対方向に偏向さ

せ、常に第2レンズの中心を通すようにする。これにより、第2レンズの電界による偏向に対する影響を無視できる範囲に抑えることができる。この配置の利点は、第2レンズと試料面の距離を近づけることができるので、レンズ系の倍率を小さくできる、すなわち、ビーム電流を絞っていったときに到達する最小ビーム径を原理的に小さくできることである。第2レンズはアインツェルレンズ（Einzel lens）と呼ばれる対称型の3枚構成レンズである。2次電子検出器は、偏向電極の位置信号と組み合わせて、走査イオン顕微鏡像を撮るのに使用される。この鏡筒の仕様は、エネルギー1～50keV、最小ビーム径50nm以下、ビーム電流密度 $5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ （ 5 A/cm^2 ）以上、鏡筒先端から試料面までの距離10mm、走査範囲150 μm 等である⁶⁾。

次に、質量分離器付きの集束イオンビーム装置の構成例⁷⁾を図1-2に示す。Au-Si-B合金あるいはPd-Ni-Si-B合金を原料とする液体金属イオン源、引き出し／加速系を含む第1静電レンズ、ビーム軸補正電極、ブランキング電極、E×B型の質量分離器、アパーチャ、非点収差補正電極、第2静電レンズ、偏向電極および2次電子検出器から構成されている。これらは真空系の内部に配置される。図ではXYステージと制御系についても示されている。加速エネルギーは40～100keVであるが、2価イオンではその2倍の値となる。引き出し／加速をも兼ねた3枚構成の非対称レンズである第1レンズにより、イオン源よりビームが引き出される。引き出されたビームには、イオン源の材料である合金の組成に対応したイオン種が含まれる。次に質量分離器により、その中から所望のイオン種のみを選別する。集束イオンビーム装置には、E×B型質量分離器と呼ばれる、電界と磁界とを直交させある特定のイオン種のみについて電界から受ける力と磁界から受ける力を互いに打ち消し、直進させる形式のものが使用される。集束イオンビーム装置においては各光学部品の光軸を厳密にあわせることが必要であるが、E×B型の質量分離器は中心軸が直線的であるために厳密な光軸あわせが可能である。図では合金イオン源から引き出された複数のイオン種のうち、Si²⁺のみが中心軸上を通り、他のイオン種（Be⁺、Si⁺等）はアパーチャによりさえぎられる。また、電界のみを調整することにより他のイオン種にビームを切り替えることは容易にできる。選別されたイオン種は、第2レンズによって集束され、偏向電極により偏向された後、ステージ上におかれたターゲットに到達する。ターゲット周辺には2次電子検出器が配置され、走査イオン顕微鏡像の撮影に用いられる。

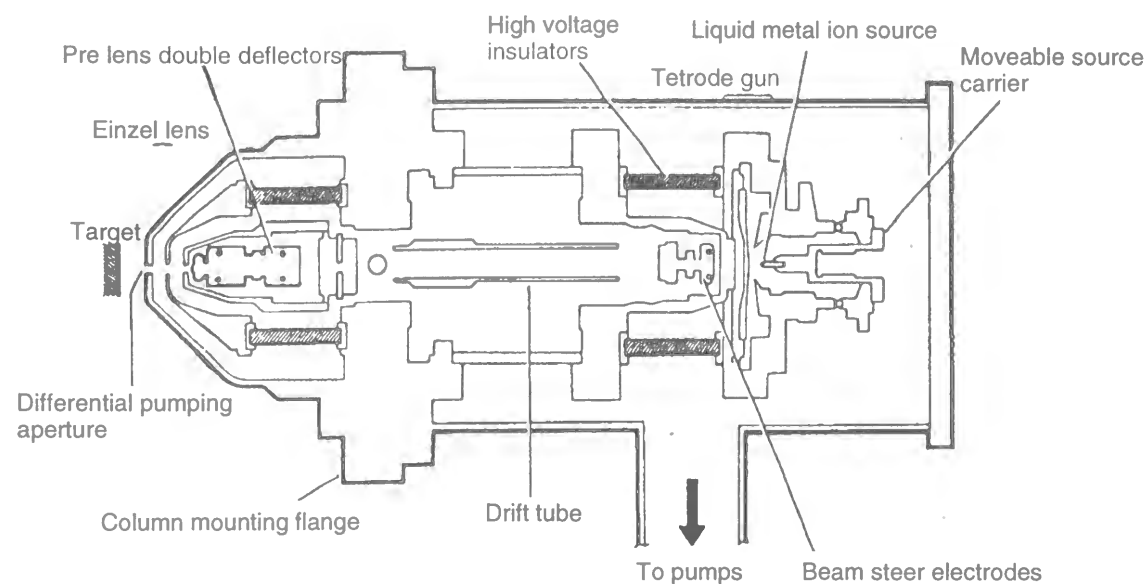


図 1-1. Ga^+ 専用集束イオンビーム装置の鏡筒例⁶⁾

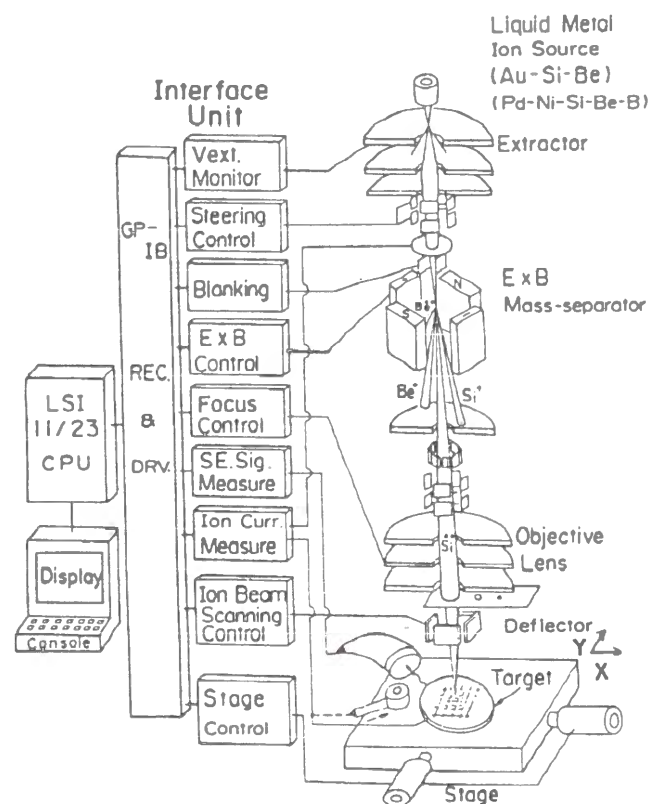


図 1-2. 質量分離器付きの集束イオンビーム装置の構成例⁷⁾

1-2-3. 集束イオンビーム技術とその応用

(1) 集束イオンビーム露光

電子ビーム露光に置き換わるべき技術として、集束イオンビーム露光は集束イオンビームの出現と同時に応用手法として研究が始まった。電子ビーム露光に対して、レジストの感度が高いこと、および近接効果（レジスト内での散乱のためにビームサイズより露光領域が広がる現象）が小さいため、より高い露光速度およびより微細なパターンニングが期待されたからである。しかし、前述のように数 10 keV の Ga^+ ビームではレジスト（電子ビーム露光で通常使用される PMMA）内での飛程が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さすぎ、実用的なレジストの厚み（ $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ）には対応できない。飛程を大きくするためには、イオンのエネルギーを上げる（ $100\sim 200\text{ keV}$ ）方法と、 Ga よりも質量の小さいイオンを用いる方法がある。そのために、前節で述べたような質量分離器付きの集束イオンビーム装置が開発され、 200 keV の Si^{2+} （PMMA における実効的な飛程は $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ⁸⁾）、 200 keV の Be^{2+} （PMMA における実効的な飛程は $1.2\text{ }\mu\text{m}$ ⁸⁾）等のビームが集束イオンビーム露光の研究に用いられた。Matsui 等は、 150 keV の Ga^+ ビームを用いて、 20 keV の電子ビーム露光では近接効果のために分離できない $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 間隔のパターンを分離し、また 260 keV の Be^{2+} ビームを用いて、幅、間隔とも $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペース（line and space）パターンを作製し、電子ビーム露光に対する優位性を示した⁹⁾。また Chu 等は、 280 keV の Be^{2+} ビームを用いて $0.05\text{ }\mu\text{m}$ のパターンニングを報告している¹⁰⁾。また、応用的な使い方として、Morimoto 等は、 200 keV の Be^{2+} と Si^{2+} を組み合わせて露光し、レジストに対する飛程の差とイオンビームの特長である深さ方向に切れの良い分布を利用して、T 型のゲート電極（マッシュルームゲートと呼ばれる）を作製している¹¹⁾。

これらの研究の結果、電子ビーム露光と比較して、近接効果が小さい、レジストに対して高感度であるといった優位な特性が明らかにされた。しかし高感度であるが故にショットノイズと呼ばれる統計的な揺らぎの影響があらわれたり、ビーム自体の安定性がきびしく要求されるようになった。また、電子ビームよりビームの速度が遅いためにプランキングにおけるビームの切れが悪くなるといった現象が生じるほか、ビームがレジストを透過して基板まで達してしまうと不純物が注入される効果も生じる。こういった問題点のために、ただちに電子ビーム露光技術に置き換わるには至らなかったが¹²⁾、この技術は電界電離型ガスイオン源を用いたイオンビーム露光技術として継承され、パターンニングの線幅がさらに微細になる次世代の微細加工技術の候補の一つとして、研究されている。

（２）マスクレスイオン注入

集束イオンビーム技術のイオン注入への応用は、マスクレス、レジストレスであることから非常に迅速で簡単なプロセスであること、および場所により注入量を任意に設定することが可能な自由度が期待され、集束イオンビームの出現とともに研究が始められた。しかし、マスクレスイオン注入も、集束イオンビーム露光と同様、まず装置の開発を待たねばならなかった。Siに用いる不純物源はB、P、AsでありGaAsに用いる不純物源はBe、Siである。これらは単体では融点が高い等の理由によりイオン源が構成できないため、Pd-As-B¹³⁾、Au-Si-Be¹⁴⁾といった合金を原料とする液体金属イオン源が開発された。また、加速エネルギーも通常のイオン注入装置と同程度の30～200 keVが要求される。そのために、図1-2に示したものと同様な、質量分離器付きの集束イオンビーム装置が開発された。上記合金には、p型の不純物源とn型の不純物源が両方含まれているために、同じイオン源を利用して、質量分離器によりイオン種を選択することにより、p型の不純物導入とn型不純物導入をおこなうことができる。

集束イオンビーム注入と通常のイオン注入装置を用いたイオン注入の違いは、電流密度が3～6桁大きいことである。電流密度の差が注入された不純物の分布および誘起される損傷にどのような影響を与えるかといった点を中心に、Siバイポーラートランジスタの作製^{15～17)}、Si MOSFET（Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor）の作製^{18、19)}、Si抵抗層の作製²⁰⁾、GaAs MESFET（Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor）の作製²¹⁾、GaAs高抵抗層の作製²²⁾等において研究がおこなわれた。その結果は、不純物の分布、損傷といった基礎的なデータについても、作製したデバイスの電気的な特性についても、集束イオンビームイオン注入と通常のイオン注入装置を用いた基板単位の注入の間で、有為な差はないといったものがほとんどである。

加工速度の点で生産ラインで通常のイオン注入装置と置き換わることはできないが、研究開発の手段としての有用性が明らかにされ、研究的な応用への適用は現在も継続しておこなわれている。分子線エピタキシー装置（Molecular Beam Epitaxy）等と組み合わせ、真空内でプロセスのすべて（あるいはほとんど）をおこなおうとする真空一貫プロセスへの応用²³⁾の他、量子効果デバイス作製への応用^{24～26)}が試みられている。

（３）スパッタエッチング、マイクロマシニング

1979年にSeliger等が金の薄膜に55 keVのGa⁺ビームを線状に走査し、幅が0.1 μm以下の溝がスパッタエッチングにより形成されたという報告^{5、27)}から集束

イオンビーム技術が始まったわけであるので、スパッタエッチングは集束イオンビームの最初の応用技術であるが、当初はむしろビーム径の評価をするために用いられる位で、デバイス作製にただちに応用されるに至らなかった。

スパッタエッチングの収率は、入射した1イオンあたりのスパッタリングされた原子数で定義されるが、通常数100 eVで1を超え、10～100 keVにおいて10程度の最大値をもち、それ以上のエネルギーでゆるやかに減少していく²⁸⁾。また、質量の大きなイオンほど大きな値を持つ。しかし、その差は数倍程度であり、半導体等の加工において、あえてGa以外のイオン種を利用する利点が小さいので、図1-1に示したような、Ga⁺専用でエネルギーが10～50 keV程度の鏡筒が通常用いられる。

集束イオンビームを用いたスパッタエッチングにおいては、加工形状がスパッタされた原子の再付着により大きな影響を受ける^{29～31)}。そのため、高速で多数回繰り返しビームを走査した場合には比較的イオン量に比例した形状が得られるが、低速で少数回走査した場合にはできあがるパターンの断面形状はイオン量の分布からの差が生じる。

スパッタ速度を上げる方法として、反応性のガス雰囲気中でスパッタエッチングをおこなう、集束イオンビームアシストエッチングと呼ばれる手法がある^{32、33)}。装置としては次項で述べる集束イオンビームアシスト蒸着に用いるものと同じものを用いる。その原理は、必ずしも明らかにされているわけではないが、基板表面に吸着した反応性ガスと基板表面の原子が反応し揮発性の化合物になり熱脱離あるいは物理的スパッタリングにより取り除かれる過程により主に説明される。Cl₂ガス雰囲気中で35 keVのGa⁺ビームをSiおよびGaAs基板に照射し、Siの場合でガスアシストのない場合と比べて5倍、GaAsの場合10倍のエッチング速度が得られたことが報告されている。また、再付着の影響はないが、エッチング速度は、ガス圧、ビーム電流密度のほか、走査時間（特定の部位に対する照射時間、照射間隔）の影響を大きく受ける³⁴⁾。

集束イオンビームを利用したマスクレスエッチングは、非常に自由度の大きな微細形状加工ができることが特長で、マイクロマシニングに応用されている。マスクリペア、IC修正、IC断面加工については後述する。主な応用例としては、半導体レーザーの端面加工を20 keVのGa⁺ビームでおこない、効率に対する影響は小さいという報告³⁵⁾、2 μm厚のステンレス板を25～30 keVのGa⁺ビームを用いて切り抜き、切り抜いたものをSi基板上に載せ、再付着を利用して接着した報告³⁶⁾、走査プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy）の探針先端を20 keVのGa⁺ビームを用いて先鋭化加工をした報告^{37、38)}などがある。変わった応用としては、ダイヤモンド薄膜を成長させる前のSi基板に25 keVのGa⁺ビームを用いて直径が0.1～0.3 μm程度

の穴をあけ、ダイヤモンド成長の核にするという報告^{39、40)}がある。

(4) 集束イオンビームアシスト蒸着

有機金属ガス等の気体雰囲気中でレーザー、電子、イオンなどのエネルギービームを照射すると、ガスが分解され、蒸気圧の低い成分が照射部位に堆積することは、局所的なCVD(Chemical Vapor Deposition)として知られ、1980年代はじめより研究がおこなわれてきた^{41~43)}。この技術は集束イオンビームにもただちに適用され、集束イオンビームアシスト蒸着法(英語ではFocused Ion Beam Induced Deposition: FIBIDと呼ばれる)が集束イオンビームを用いた成膜技術として確立された⁴⁴⁾。レーザーと比較して、励起ビームサイズが小さいために、より微細なパターンが描画できることが期待された。

集束イオンビームアシスト蒸着法に用いられる装置は、20~50 keVのGa⁺専用機にガスの供給系を取り付けたものを用いる。初期にはターゲット全体をガス供給用のチェンバーで覆う方式もとられたが、通常は図1-3に示すように、ビーム照射部位に近接した微細管を用いて、ガスを供給する⁴⁵⁾。これにより、真空チェンバー全体での真空度をある範囲に保ちつつ、照射部位周辺のみを~100 Pa程度のガス圧にすることが可能となる。

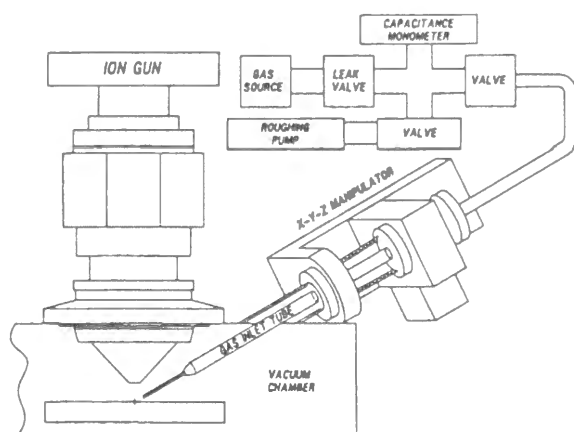


図1-3. 集束イオンビームアシスト蒸着法に用いる装置例⁴⁵⁾

集束イオンビームアシスト蒸着法の原理は、基板表面に吸着した原料ガスが、照射したイオンビームとの衝突、物理スパッタされようとする原子との衝突、局所的に加熱される

ことによる熱などにより分解し、揮発性の成分が脱離して金属成分が残留し、成膜されることで説明される⁴⁶⁾。そのために、集束イオンビームアシストエッチングと同様、ガス圧、ビーム電流密度の他、ビーム走査の条件(走査速度、走査間隔)により、蒸着速度、成膜した薄膜の組成(純度)が影響を受ける。

集束イオンビームアシスト蒸着法により成膜が報告されている金属には、金、プラチナ、銅、タングステンなどがある。金は、DMG(h f a c)と呼ばれるガス(C₇H₇F₆O₂Au: Dimethyl gold hexafluoro acetylacetonate)を原料とする。15 keVのGa⁺ビームを用い、最小線幅0.5 μm、生成率は4~5 atoms/ion、組成はAu: Ga: O: C=75: 20: <5: <5で、抵抗率は500~13000 μΩcmが報告されている⁴⁷⁾。また、同じグループが40 keVのGa⁺ビームを用いて、室温と125℃まで基板加熱した条件で成膜をおこない、生成率はどちらもほぼ3 atoms/ionであるが、室温では組成がAu: Ga: C=50: 10: 40で抵抗率が1100~1400 μΩcmであるのに対し、100℃では組成がAu: Ga: C=80: 10: 10となり100~125℃において抵抗率が3~20 μΩcmとバルク(2.4 μΩcm)並に小さな値となることを報告している⁴⁸⁾。基板加熱の効果は、同じグループによる非集束Ar⁺ビームを用いた金成膜の実験による結果が集束イオンビームより先に報告されており⁴⁹⁾、それによれば160℃においてはビームを照射していない部位においても熱分解のために成膜がおこなわれること、室温の成膜においては組成はAuとCが同程度であり抵抗率は10000 μΩcmで断面観察をすると金の結晶粒が不純物の中で互いに離れたままで浮かんでいるのに対し、基板温度を上げていくと金の純度が上がり結晶粒同士が接して通常が多結晶状態になり、抵抗率もバルク並の値となることを示している。これらの報告においては、基板加熱の効果の原理については明らかにはされていないが、加熱による分解成分の離脱速度に対する影響と同時に、原料ガス自体の熱分解の寄与もかなり効いているものと思われる。

プラチナの成膜は、原料に(Me Cp)PtMe₃ガス(Methylcyclopentadienyl trimethyl platinum)が用いられる。35 keVのGa⁺ビームを用いた成膜により、最小線幅0.3 μm、生成率~2 atoms/ion、組成がPt: Ga: C: O=46: 28: 24: 2、抵抗率70~700 μΩcmが報告されている⁵⁰⁾。プラチナの場合には基板加熱すると、原料ガス自体が基板表面に吸着しなくなるため、基板加熱による高純度化はおこなわれていない。

銅の成膜も試みられており、原料ガスとしてCu(h f a c)TMVSと呼ばれるガス(Copper(+1) hexafluoro acethylacetonate trimethylvinylsilane)が用いられる。25

～35 keVのGa⁺ビームを用い、最小線幅は0.25 μm、生成率は10～30 atoms/ion、室温における成膜では組成はCuとCが同程度、抵抗率は50 μΩcm以上であるが、基板温度を100℃以上にあげると、純度は上がり、抵抗率がバルク（1.7 μΩcm）に近い値に下がり、構造も金における報告⁴⁹⁾と同様に不純物層のみられない多結晶となることが報告されている⁵¹⁾。

タングステンの成膜には、通常W(CO)₆が用いられる。25 keVのGa⁺ビームを用いて、生成率1～2 atoms/ion、組成がW:Ga:C:O=75:10:10:5、抵抗率150～225 μΩcmが報告されている⁵²⁾。

そのほか、スチレン（C₈H₈）等を原料とした炭素の成膜⁴⁵⁾、TMOSと呼ばれるガス（Si(OCH₃)₄:Tetramethoxysilane）と酸素の混合ガスを原料としたSiO_xの成膜の報告⁵³⁾などがある。

集束イオンビームアシスト蒸着法で成膜したパターンは、不純物を多く含み、電気的な特性がバルクとはかなり異なるため、その用途も後述するマスクリペア、IC修正などに限られている。特長、欠点等に関する議論は、本論分の主題である集束イオンビーム直接蒸着法との比較において、後の節でおこなうことにする。

（5）走査イオン顕微鏡および分析応用

集束イオンビームを偏向電極で走査し、試料表面から発生する2次電子を検出し、CRT上で位置をデフレクタの信号、強度を2次電子強度で表示させると、走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope）像と同様な、走査イオン顕微鏡像を得ることができる。すべての集束イオンビーム装置にはこの機能が与えられており、最も基本的な機能である。装置自体の調整（ビーム径、ビーム形状の最適化）は、走査イオン顕微鏡像を見ながらレンズ電圧、ビーム軸補正電極、非点収差補正電極、アパーチャ位置、イオン源位置等を調整することによりおこなう。また、他の応用においても、試料表面の観察、加工部位の位置合わせ、加工の確認等で用いられる⁵⁴⁾。

走査イオン顕微鏡による2次電子放出率は、走査電子顕微鏡と同様、試料表面の形状、元素、結晶方位、電位等に依存する。しかし、それらは走査電子顕微鏡と比較して、よりコントラストがつきやすいため、走査電子顕微鏡像とは異なる画像が得られる。たとえば、試料表面の段差部分をより明確にとらえることができる。また、絶縁物を観察するとき、チャージアップと呼ばれる表面に電荷が蓄積され表面電位が上昇する現象の影響がビーム位置におよぼす効果が小さいために、画像の変形が少ない。そのため、導電物で試料表面を被覆することが不要である。実用的な応用例としては、試料表面を全く前処理す

ることなく、結晶粒の観察をおこなうことが可能であるため、半導体デバイスの金属配線層の結晶粒観察に用いられている⁵⁵⁾。走査イオン顕微鏡の欠点は、観察時に試料表面をスパッタエッチングし、また試料に対しイオン注入するために、有意な観察はそれらの影響がでない程度の短時間に限られることである。

走査イオン顕微鏡と同様に、試料上にイオンビームを走査し、2次イオンを測定すると、2次元的な2次イオン質量分析像を得ることができる。そのための装置は、2次電子検出と比較してかなり大がかりになり、2次イオンを効率よく集める光学系および質量分析器により構成される。質量分析器には、4重極交流電界を用いる形式と扇型電磁石による静磁界を用いる形式との2形式がある。図1-4に、4重極交流電界を用いた場合の装置構成例を示す⁵⁶⁾。また、スパッタエッチングにより断面を作製し、試料を傾けて断面の2次イオン質量分析画像を撮ることも可能である⁵⁷⁾。しかし通常、集束イオンビーム装置に2次イオン質量分析機能が組み込まれることはまれで、むしろ2次イオン質量分析装置に微小ビーム径イオン銃として、図1-1に示したような集束イオンビーム鏡筒が組み込まれる場合が多い。

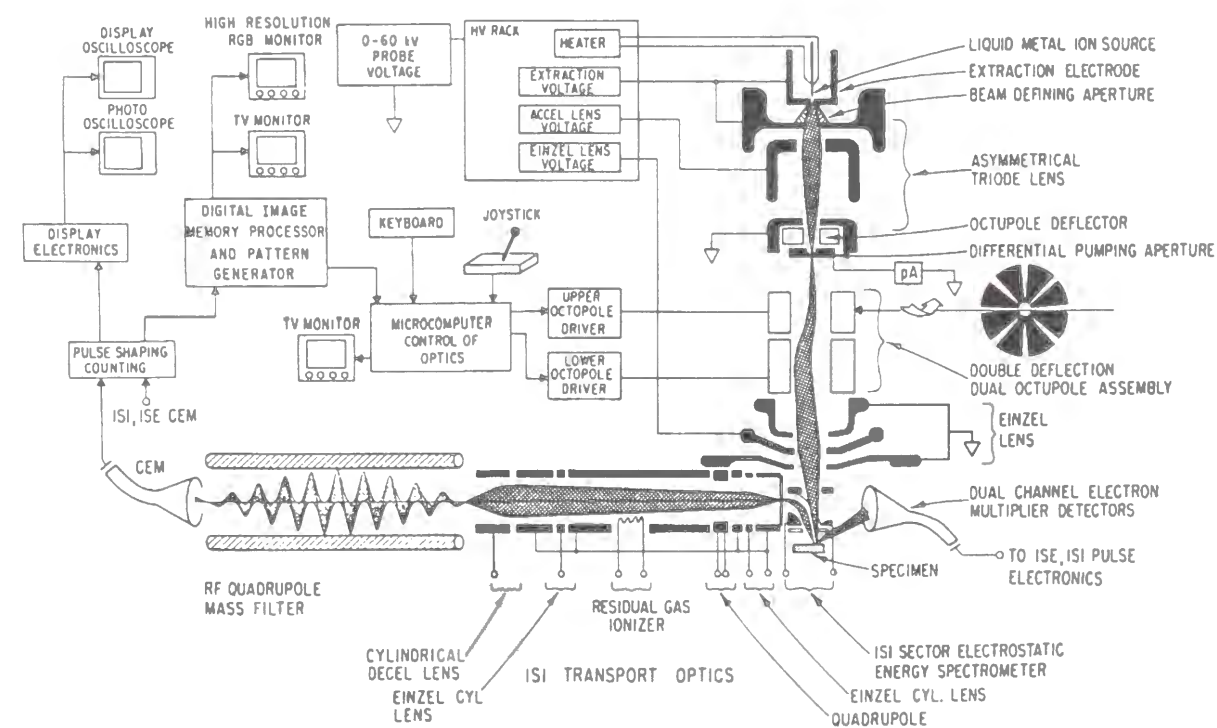


図1-4. 2次イオン質量分析をおこなう装置構成例⁵⁶⁾

（６）マスク修正、ＩＣ修正

リソグラフィーに用いるフォトマスクの修正は、加工速度があまり問題とはならないため、生産ラインに取り込まれ得る最初の実用的な集束イオンビーム応用技術とする試みがおこなわれた。フォトマスクは通常、ガラス基板とガラス基板上に成膜、パターニングされた厚さ～８０nmのCrにより構成されている。フォトマスクの欠陥には、透明であるべき部分が不透明になっている黒欠陥（opaque defect）と、不透明であるべき部分が透明になっている白欠陥（clear defect）の２種類がある。黒欠陥の修正には、２０～５０keVのGa⁺ビームによるスパッタエッチングが用いられる。より早い時期にフォトマスク修正装置として定着したレーザーを用いたものと比べ、ビーム径が小さく、熱的な加工ではないためにより精密な修正が期待された^{５４）}。Cr層の除去という点では期待された精度が達成されたが、下地のガラス層へのGa⁺イオンの注入と、それによる光の透過率の低下という現象（修正部分が黒欠陥となる）が問題点として明らかになった。注入層を後でエッチングする手法も報告されている^{５８）}。白欠陥の修正は、当初はスパッタエッチングにより欠陥部分に微小なプリズムを作製してその部分の光の直進を妨げる様な手法も報告されたが^{５４）}、集束イオンビームアシスト蒸着法が出現すると、この手法によるCrの成膜を用いるようになった^{４５）}。マスク修正に用途をしばった専用装置もいくつかの商用機が発表されている。

X線リソグラフィに用いるマスクは、Si基板とSi基板上に成膜、パターニングされた厚さが０．５μm程度のAuかTaにより構成されている。フォトマスクと比較して、パターニングに０．１μmという高精度が要求され、また金属の層が厚いために熱的な加工法に適さないため、レーザーを利用したフォトマスク修正装置では対応できない。そのため、集束イオンビーム技術を用いたマスク修正が期待されている。フォトマスク修正のときに問題となった基板への注入と損傷の効果は、X線の透過に対してはおよぼす効果が小さいため問題とはならない。黒欠陥の修正はスパッタエッチングによりおこない、白欠陥の修正はAu、W、Pt等の集束イオンビームアシスト蒸着によりおこなう。しかし、黒欠陥修正時には、加工厚みが大きいため再付着の影響を受けやすいこと、スパッタリング収率が結晶方位に依存することより生じるスパッタリング速度の場所による（結晶粒による）不均一といった問題点が明らかになってきた。また、白欠陥の修正においても、加工厚みが大きいことより生じる再付着、およびアシスト蒸着した膜中に不純物が多く密度が小さいために、もともとのX線吸収層の厚みより修正部位の厚みを大きくしなければならない（より大きなアスペクト比が要求される）といった問題点が生じる^{５９）}。X線リソグラフィー自体の研究とあわせて、修正技術を確立するためにこれらの問題点に対する

研究が続けられている。

スパッタエッチングと集束イオンビームアシスト蒸着を組み合わせれば、保護膜に覆われているICの配線パターンを修正することが可能である。すなわち、走査イオン顕微鏡機能により、配線位置を確認し、次にスパッタエッチングにより所望の配線パターンが露出するまで溝を作製する。配線層が露出したらスパッタエッチングによる切断、アシスト蒸着による接続あるいは電極形成をおこなうことができる。加工例として、CMOS（Complementary Metal - Oxide - Semiconductor）によるPLA（Programmable Logic Array）の配線の切断が１９８５年に報告された^{６０）}のを始めに、SiO₂上のAlパターン切断時に抵抗が２０MΩ以上となる報告^{６１）}、集束イオンビームアシスト蒸着法によりSiO_xを成膜し絶縁層として用いた報告^{６２）}等がある。次に紹介する断面観察ほどは実用化されているとは限らないが、集束イオンビームによるIC修正は、多層配線に対してはいくらか制限があるものの、ICの故障解析の手段として、半導体プロセスにおいて実用的な手法として定着しつつある^{６３）}。

（７）IC断面観察、断面加工

１９８０年代の終わりに、スパッタエッチングによりICの任意の位置に溝を掘り、断面を観察する手法が出現した^{６３、６４）}。走査イオン顕微鏡により観察位置を確認し、スパッタエッチングにより溝を掘り、試料を傾けて走査イオン顕微鏡により断面の構造を観察する。機械的な研磨に頼っていたそれまでの断面加工と比較して、断面が非常に鋭利でありまた任意の位置で断面を加工することができるという実用上有利な特長を持つ。この手法は、故障解析の手段として提供されたが、実際にはむしろプロセスの確認用として（たとえば、貫通穴による層間配線の条件確認）半導体産業において有用性が認識され、大規模な生産ラインには必ず評価用装置として組み入れられるようになっている。集束イオンビームが真に実用的な手法として確立し、産業的に最も良く利用されている例であり、専用の商業機が供給されている。集束イオンビームに対して斜めに走査電子顕微鏡を組み込んだ装置も、商業機が供給されているが本質的な違いはない。

観察したい断面に対して両側から溝を掘り、２００nm程度の薄膜を残すことにより、透過電子顕微鏡に用いる試料を作製することができる^{６５）}。透過電子顕微鏡において、試料作製（観察したい領域の断面薄膜化）は最も難しい技術であるが、集束イオンビームを用いた走査イオン顕微鏡像による位置確認と溝加工は、試料作製の負担を大幅に軽減し得るため、集束イオンビームを用いた試料作製が急速に普及している。

1－3．イオンビーム蒸着技術

1－3－1．イオンビーム蒸着技術の歴史

イオン化した物質を自己スパッタ収率が1以下のエネルギーで基板上に入射させることにより、イオン自体を堆積させ成膜することが可能であることは古くから知られており、1960年代よりいくつかのイオンビーム蒸着（Ion Beam Deposition：IBD）の試みがなされてきた⁶⁶⁾。特にイオンビームの持つエネルギーの効果は、熱平衡状態では出来ないような構造の物質創成、あるいは低温におけるエピタキシャル成膜への夢をかき立てるものであった。1971年にAisenberg等がイオンビーム蒸着によりダイヤモンドに近い特性を持つ炭素（Diamond Like Carbon：DLC）膜を成膜したとの報告⁶⁷⁾をおこなってから、独特な特長を持つ一つの成膜方法として知られるようになった。当初は質量分離器のない装置で実験が始まったが、すぐに質量分離器を備えた装置が主流になる。1970年代より1980年代はじめにかけて、数カ所の研究機関においてDLC、金属膜および半導体のイオンビーム蒸着の研究がおこなわれてきた。しかし、それらは基礎的な研究を超えて世の中に実用的な成膜法をもたらすには至らなかった。それにはいくつか原因が考えられるが、最も重大なものは当時の真空技術にあったものと思われる。イオンビーム蒸着においてイオンビームの線束密度に対する残留ガスが成膜中の基板表面に入射する線束密度の比を大きくとることが純度の良い成膜をおこなうために必要な条件であるが、当時の実験条件ではその比（ガスの線束密度／イオンの線束密度）が0.1以下になることはまれであったと思われる。

その後、1980年代に飛躍的に発達した超高真空技術を用い、超高真空雰囲気におけるイオンビーム蒸着の研究が1980年代なかばより米国と日本において始まり、実用化をめざした研究が続けられている。

この節で述べる正イオンによる狭義のイオンビーム蒸着の他、負イオンを用いるイオンビーム蒸着、イオンビームと真空蒸着を組み合わせイオンビームを補助的に用いるイオンビームアシスト蒸着、プラズマ領域内で直接イオンを成膜に利用するイオンプレーティング等いくつかのイオンビームを用いる成膜手法が研究されており、その中には実用的な手法としてすでに産業的に用いられているものも存在する。それらの手法に関する議論は、本論文の主題に直接かかわらないため、おこなわない。

1－3－2．イオンビーム蒸着の原理と装置

（1）イオンビーム蒸着の原理と特長

イオンビームと物質との相互作用は、イオンビームのエネルギーによりいくつかの領域に分類することができる。エネルギーの低い方からいえば、蒸着領域、スパッタ領域、イオン注入領域、核反応領域である。蒸着領域は、セルフスパッタ収率が1より小さいエネルギー領域において定義される。セルフスパッタ収率が1になるエネルギーを臨界エネルギーと呼ぶことにすれば、臨界エネルギーはほとんどの元素に対しておよそ200 eVから1 keV程度である。イオンビーム蒸着はイオンビームのエネルギーを臨界エネルギー以下にして基板表面に入射させ、その上に堆積させるものである。

イオンビーム蒸着の特長は、イオンの化学的な活性、制御性、およびエネルギーの効果の3点で表すことができる。イオン自体が、中性原子と比べて電離にかかわるエネルギーを持つ化学的にも活性な存在である。また、イオンビームは電磁的な制御や精密な計測が容易であるので、基板上に到達した量（通常電荷の積算値、すなわちビーム電流と時間の積であらわされこれから膜厚を評価することができる）の制御とかエネルギーの制御を直接的かつ精密におこなうことができる。イオンエネルギーの成膜におよぼす効果は、現状では必ずしも明らかになっているとはいえないが、準安定状態の物質の成膜であるとか低温におけるエピタキシャル成膜に代表されるような結晶構造の制御、残留ガスの付着に対するクリーニング効果、基板に対する付着力の向上、および残留応力の低減等が期待され、あるいは部分的に確認されてきている。このように他の成膜方法と比べてきわめて特異的な成膜手段である。

（2）イオンビーム蒸着装置

イオンビーム蒸着のための装置には、質量分離器を持つものと持たないものがある。前項で述べたように、非質量分離型イオンビーム蒸着装置から始まり、質量分離型イオンビーム蒸着装置、超高真空質量分離型イオンビーム蒸着装置というおおまかな変遷をたどっているようである。非質量分離型イオンビーム蒸着装置においては、イオン源から引き出されたイオン種は多価イオン、分子イオン、中性原子等をも含めすべて基板上に入射するため、装置構成は簡単であるが制御性は質量分離型イオンビーム蒸着装置と比べて劣る。これに対して質量分離型あるいは超高真空質量分離型のイオンビーム蒸着装置では、イオン源から引き出されたビームを質量分離し、イオン種の選別をおこなうために、基板上に到達するイオン種は1種類のみであり、精密な制御が可能である。図1－5に超高真

空質量分離型イオンビーム蒸着装置⁷¹⁾の構成例を示す。イオン源には接地電位に対してイオン加速電位(50～100V)相当の電位が加えられている。イオン源より引き出し電位(−20keV)によりイオンビームを引き出す。引き出してから成膜用基板直前まで、ビームダクトには接地電位に対して引き出し電位が引加されている。引き出されたイオンビームは、扇型分離電磁石により質量分離された後、接地電位である基板直前で減速され、最終エネルギーはイオン加速電位相当になる。

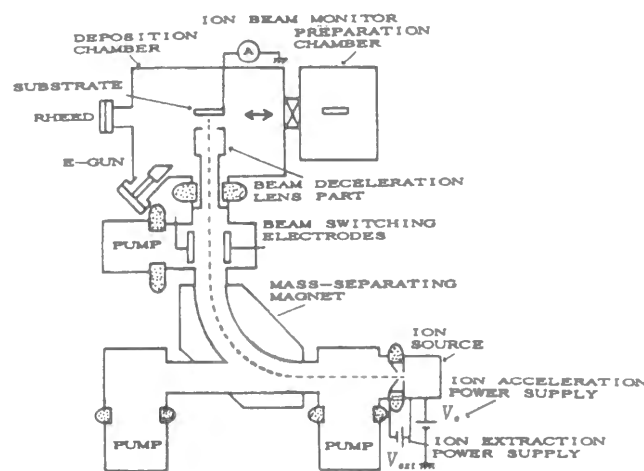


図1－5．超高真空質量分離型イオンビーム蒸着装置例⁷¹⁾

1－3－3．DLC、金属、半導体の成膜

(1) イオンビーム蒸着によるDLCの成膜

イオンビーム蒸着を用いたDLCの成膜は、Aisenberg等が非質量分離型イオンビーム蒸着装置を用いて成膜した報告⁶⁶⁾に始まる。彼らは、イオン源に対して−40Vのバイアスを持つSi、ステンレス鋼の基板を用いて成膜し、最表面のアモルファス状の層の下に $10^{11} \Omega \text{ cm}$ の高抵抗率を持ち、透明で硬度が大きい等、ダイヤモンドに近い層ができていることを確認した。その後、2、3の研究機関において追試がおこなわれ、質量分離型イオンビーム蒸着装置を用いた場合でも似たような特性が確認されている。しかし、厳密に見ると抵抗率だけでも $10^6 \Omega \text{ cm}$ から $10^{12} \Omega \text{ cm}$ までばらついており、また、最適とされる C^+ イオンのエネルギーも40eVとされているものから900eVとされているものまであり、現象は必ずしも明らかにはされなかった。

その後Ohno等は、超高真空イオンビーム蒸着装置を用いて10～100eVの C^+ イオンビームによる成膜を報告している⁶⁸⁾。電流密度は $2 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ ($2 \mu \text{ A/cm}^2$)、蒸着中の真空度は $4 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ (ガスとイオンの線束密度の比は0.12である)、基板はSi(111)で室温において成膜する。エネルギーが10eVの場合にははじめSi上にSiCが成長し、その後多結晶のグラファイトが成長するのに対し、エネルギーが100eVの場合には、はじめ基板表面のSiとの混合層形成によりアモルファス状のSiCができ、その後再結晶化がおこりダイヤモンドにきわめて近い薄膜が形成されたと報告している。

(2) イオンビーム蒸着による金属の成膜

イオンビーム蒸着による金属薄膜の成膜は、クロムを成膜した初期(1965年)の報告⁶⁶⁾からしばらく後(1976年)に、Amano等が、E×B型の質量分離器を持つイオンビーム蒸着装置を用いた鉛、マグネシウムの成膜を報告している^{69)、70)}。彼らは質量分離した24～200eVの Pb^+ イオンビームをC、NaCl基板上に照射し、鉛の成膜をおこなった。付着力はエネルギーには依存しないが、膜厚、表面被覆度等はエネルギーに依存する、最適なエネルギーは装置上の問題と蒸着速度より50eVであるなどの結果を得ている。また、質量分離した24～500eVの Mg^+ イオンをC基板上に照射し、マグネシウムの成膜をおこない、付着力はエネルギーが高いほど大きい、最適エネルギーは100eVであるとの結論を得ている。

1990年代に入ってから、超高真空イオンビーム蒸着装置を用いた鉄の成膜がMiyake等により報告されている^{71)、72)}。エネルギー50～100eV、電流密度 1 A/m^2 ($100 \mu \text{ A/cm}^2$)の Fe^+ イオンを、 $8 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ (ガスとイオンの線束密度比は0.047となる)の真空中で、室温のSi(100)および(111)基板上に成膜した。その結果、耐腐食性に優れた、いわゆるさびない鉄ができたと報告している。しかも100eVで成膜したものは、市販の高純度鉄程度の耐腐食性であるのに対して、50eVで成膜したものはそれよりも2桁耐腐食性に優れている。両者の構造を比較すると、両者とも優先配向しているが、100eVにおける成膜では柱状結晶構造であり最表面はアモルファス状の酸化層でおおわれているのに対し、50eV成膜では界面のアモルファス層、単結晶に近い層、酸化物層がきれいな微細粒子の積層構造を示しており、最表面の酸化物層の規則性の差が耐腐食性の差をもたらしたと推定している。

Shimizu等も同じ時期に、超高真空イオンビーム蒸着装置を用いて鉄の成膜を報告している⁷³⁾。エネルギーが10～100eV、電流密度 $0.4 \sim 1 \text{ A/m}^2$ (40～100

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の Fe^+ イオンを、 $4 \times 10^{-8} \text{Pa}$ (ガスとイオンの線束密度比は 2.4×10^{-4} 程度となる) の真空中で、室温の表面酸化膜を持ったままの $\text{Si}(111)$ 、 $\text{Si}(100)$ 基板上に成膜している。それらの実験の結果、表面酸化膜を持ったままの Si 基板への成膜では、 10eV では酸化膜がそのまま残り単結晶にはならない、 20eV と 50eV では酸化膜が部分的に除去され (111) 基板では Si との界面から単結晶が成長しているが (100) 基板では多結晶になる、 100eV では酸化層は除去され (111) 基板では単結晶が成長するが Si 基板自体に欠陥が導入されている等を報告している。

(3) イオンビーム蒸着による半導体の成膜

イオンビーム蒸着を半導体の成膜に用いる試みは Yagi 等によって 1970 年代の半ばに始められた⁷⁴⁾。彼らは質量分離したイオンビーム蒸着装置を用い、エネルギー 100eV 、電流密度 $4 \sim 5 \times 10^{-2} \text{A}/\text{m}^2$ ($4 \sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) の Si^+ 、 Ge^+ ビームを $\text{Si}(111)$ および $\text{Ge}(111)$ 基板上に照射して、エピタキシャル成長を試みた。Ge の場合には、基板温度が 300°C 以上のときに両基板に対してエピタキシャル成長を認めたが、 200°C 以下ではアモルファス、 Si の場合には蒸着後に 1200°C でアニールしてもアモルファスであり、この原因は装置の真空度が悪い ($1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、このときガスとイオンの線束密度比は 160 となりガスの方が大きい) ためであると報告している。彼らは、真空度を改良した装置 ($7 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 、これでガスとイオンの線束密度比は 0.79) を用いて 200eV の Si^+ ビームでホモエピタキシャル成長を再び試みたが、室温における成膜ではアモルファス、基板温度が 740°C でようやくエピタキシャル成長が認められたが欠陥が多く実用的なものではないと報告している⁷⁵⁾。

超高真空イオンビーム蒸着をもちいた成膜は、前述した Yagi 等に引き続き、Zalm 等が Si の Ge 基板および Si 基板上への成膜について報告している⁷⁶⁾。彼らは、エネルギー 50eV 、電流密度約 $0.4 \text{A}/\text{m}^2$ ($40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) の Si^+ ビームを、 $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$ の真空中で (ガスとイオンの線束密度比は 2.0×10^{-3})、 130°C に加熱した清浄処理済みの $\text{Ge}(100)$ 、 $\text{Si}(100)$ および (111) 基板に照射した。その結果、室温では単結晶にはならないが、基板温度 130°C で単結晶が成膜できること、基板表面が汚染されていたりビーム中に 10% 程度の CO^+ または N_2^+ が混入すると (これらの分子イオンの質量/電荷は Si^+ とほぼ同じなので質量分離器により分離できない) 単結晶にならないことなどを報告している。

その後、Appleton 等が超高真空イオンビーム蒸着をもちいた半導体成膜について報告

している⁷⁷⁾。彼らは、エネルギーが $10 \sim 200 \text{eV}$ 、電流密度 $0.01 \sim 0.5 \text{A}/\text{m}^2$ ($1 \sim 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) の $^{30}\text{Si}^+$ 、 $^{74}\text{Ge}^+$ ビームを、 10^{-7}Pa 台前半の真空中で (ガスとイオンの比は $0.01 \sim 0.1$ 程度となる)、基板温度 $30 \sim 630^\circ\text{C}$ の $\text{Si}(100)$ 基板、 $\text{Ge}(100)$ 基板に対して照射した。その結果、清浄表面処理のなされた基板を用いた場合には $10 \sim 40 \text{eV}$ 、基板温度 430°C 付近でエピタキシャル成膜が Si 、 Ge ともできること、清浄表面処理 (酸化層の除去) がなされていないと室温で Si 、 Ge ともアモルファスに、 430°C 、 630°C で多結晶になること、室温ではイオンエネルギーが $150 \sim 200 \text{eV}$ になると 30nm くらいの幅で基板に欠陥が生じること、基板温度が 430°C 以上では、イオンエネルギーが 20eV であったとしても深さ $50 \sim 150 \text{nm}$ の範囲で欠陥が生じることなどを報告している。

また、彼等は同じ装置を用いて GaAs を Si または Ge 基板上に成膜した報告もしている⁷⁸⁾。イオン源より Ga^+ ビームと As^+ ビームを同時に引き出しておき、質量分離器によりそれらを切り替えながら、それぞれをおよそ単原子層ずつ成膜する手法である。エネルギー $30 \sim 40 \text{eV}$ の Ga^+ ビームと As^+ ビームを、十分な清浄表面処理のなされた 430°C に加熱した $\text{Si}(100)$ 、 $\text{Ge}(100)$ 基板上に交互に照射した結果、どちらの基板においても GaAs がエピタキシャル成膜すること、 Si 基板においては基板に 150nm くらいの厚みで欠陥が生じること、 Ge 基板では欠陥が少ないことなどを報告している。

1-4. 集束イオンビーム直接蒸着法

1-4-1. 集束イオンビーム直接蒸着法の原理と特長

集束イオンビーム直接蒸着法 (Focused Ion Beam Direct Deposition : FIBDD) の原理を一言で言うなら、イオンビーム蒸着を低エネルギーの集束イオンビームを用いておこなうことである。それにより選択的な成膜、つまり成膜とパターンニングを同時におこなうことが可能である。また、選択的な成膜方法に特有な、場所により膜厚を任意に制御できる能力を持つ。選択的な成膜という点においては、集束イオンビームを利用した従来技術としての成膜方法である集束イオンビームアシスト蒸着法も同じである。そこで、集束イオンビームアシスト蒸着法と比較しながら、集束イオンビーム直接蒸着法の特長について議論する。図 1-6 に両者の比較を模式的に示す。

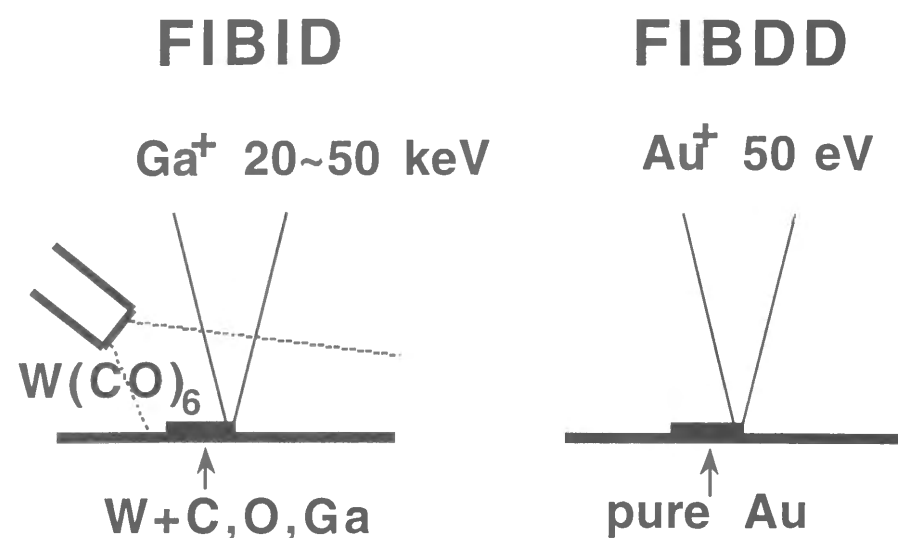


図1－6．集束イオンビームアシスト蒸着法（F I B I D）と集束イオンビーム直接蒸着法（F I B D D）の概念図

まず、成膜した薄膜の純度であるが、アシスト蒸着法（F I B I D）は集束イオンビームの節で述べた通り、 W(CO)_6 のような原料ガスを基板上に吸着させ、 Ga^+ 等のイオンの衝撃により吸着したガスを分解し、金属成分（W）を堆積させるものである。金属以外の成分（C、O）は基板表面から離脱して真空中に放出されるというのが理想的な条件であるが、通常それらの成分も程度の差はあれ堆積層に取り込まれる。最悪の場合にはほとんどガスの組成に近いものが堆積する。また、ガスを分解するために照射したイオンそのものも堆積層に取り込まれる。その量は、原理的には1イオンあたり分解・堆積される原子数により決定される。このように本来成膜させたい金属成分（W）のほか、原料ガスの構成原子（C、O）、およびイオン原子（Ga）を含む混合物が成膜する。厳密に言えば残留ガス（ H_2O 、 CO 、 N_2 等）も成膜部位に入射するので、これらの成分の取り込みに関しても考慮する必要がある。しかし通常は残留ガス圧は供給する原料ガス圧と比較して数桁小さいので、無視することができる。これに対して直接蒸着法（F I B D D）では、高真空中で成膜したい原子をイオン化し、質量分離の後堆積させるので、有意な不純物源として考えられるのは残留ガスのみである。残留ガスからの不純物取り込みに関する量的な議論は次項でおこなうが、アシスト蒸着法において無視したもののみが不純物源として考え得ることから明らかなように、成膜した薄膜の純度の点では、直接蒸着法はアシスト蒸着法に対して非常に有利な手法となっている。アシスト蒸着法の応用範囲は、低純度のために非常に限られたものになっていたが、直接蒸着法により高純度成膜が可能であ

ればそのような制限がなくなるので、通常の成膜方法で作製した金属膜と全く同様の応用に用いることができる。

アシスト蒸着法においては、成膜部位のみならず基板上の広い範囲に原料ガスが吸着される。これは基板に対する汚染をもたらすために、汚染が問題となるような対象、たとえばプロセス途中の半導体デバイスに対してアシスト蒸着法を用いることはできない。これに対して直接蒸着法では周辺に対して汚染をもたらすことはないため、使用対象に対する制限が小さい。また、アシスト蒸着法においては、基板に対しガスの分解に用いたイオンが注入され、また損傷を与える。直接蒸着法においては、低エネルギーのイオンビームを用いるために、注入の効果はないし、基板表面に与える影響も1、2原子層に限られるため、一般には損傷に関しても無視することができる。

このように、集束イオンビーム直接蒸着法は、アシスト蒸着法においてその応用を制限するいくつかの欠点を解決し、広範囲の応用を可能とする手法である。

1－4－2．集束イオンビーム直接蒸着法への期待

前項において、集束イオンビームアシスト蒸着法との比較により、直接蒸着法の特長を述べた。それではイオンビーム蒸着法と比較した場合、単に選択的に成膜をおこなうだけであろうか？集束イオンビームの特長はビーム径が小さいことだけではなく、ビーム電流密度がプラズマから引き出されたイオンビームと比べて、前述したように3～6桁大きいことである。これは、同じ雰囲気（真空度）においてイオンビーム蒸着した場合、残留ガスからの不純物取り込みが小さく、不純物濃度が3～6桁小さい高純度の成膜が可能であることを意味している。純度に関して、以下に整理する。

まずイオンビームの線束密度（単位時間単位面積に入射するイオン数）を J_{ion} とすると式（1－1）により、電流密度 J_{I} （ A/m^2 ）より求めることができる。

$$J_{\text{ion}} = \frac{J_{\text{I}}}{q} \quad [\text{ions}/\text{m}^2/\text{s}] \quad (1-1)$$

ここで、 q はイオンの電荷である。1価のイオンであると仮定すると、式（1－1）は次のようになる。

$$J_{\text{ion}} = 6.02 \times 10^{18} J_{\text{I}} \quad [\text{ions}/\text{m}^2/\text{s}] \quad (1-2)$$

次に、残留ガスの線束密度（単位時間単位面積に入射する分子数） J_{gas} を求める。残留ガス分子の質量を m 、温度を T 、圧力を p 、ボルツマン定数を k とおくとき、 J_{gas}

は、次の式で与えられる。

$$J_{\text{gas}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad [\text{molecules/m}^2/\text{s}] \quad (1-3)$$

残留ガスの主な成分は、ある程度以上の真空度においては通常水分子であることが知られ、また著者の製作した集束イオンビーム装置における実測においてもその通りの結果を得ている。残留ガスの成分を水分子とし、温度を室温、圧力の単位をPaと置くとき、式(1-3)は次のようになる。

$$J_{\text{gas}} = 3.59 \times 10^{22} p \quad [\text{molecules/m}^2/\text{s}] \quad (1-4)$$

したがって、イオンの線束密度に対する残留ガスの線束密度の比は次のようになる。

$$\frac{J_{\text{gas}}}{J_{\text{ion}}} = 5.96 \times 10^3 \frac{p}{J_{\text{I}}} \quad (1-5)$$

成膜する薄膜中の不純物濃度をPとすれば、Pは次のように表される。

$$P = \frac{J_{\text{gas}} \times S_{\text{gas}}}{J_{\text{gas}} \times S_{\text{gas}} + J_{\text{ion}} \times S_{\text{ion}}} \quad (1-6)$$

S_{gas} は入射したガス分子が成膜中に取り込まれる確率をあらわし、具体的には入射した水分子の酸素が成膜中に取り込まれる確率を示す。 S_{ion} はイオンビームの付着確率、すなわち入射したイオン数に対する成膜した原子数の比を示す。この式を用いて計算した結果を図1-7に示す。 S_{gas} 、 S_{ion} とも1であると仮定し、ビーム電流密度が $10^{-2} \sim 10^4 \text{ A/m}^2$ ($1 \mu\text{A/cm}^2 \sim 1 \text{ A/cm}^2$) について表示している。

従来のイオンビーム蒸着装置の運転条件は、超高真空対応装置とは言ってもイオン源においてはガスの供給系を備えたものであるので、真空系のみを運転している時に $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ の到達真空度が得られたとしても通常装置運転中の真空度は1～2桁程度悪くなる。また、使用できるビームの電流密度は $10^{-2} \sim 1 \text{ A/m}^2$ ($1 \sim 100 \mu\text{A/cm}^2$) 程度であり、 10^{-4} より小さなPの値をとることはほとんど不可能であることがわかる。これに比べ、集束イオンビーム直接蒸着法ではガス供給系が不要で装置としても小規模であり、 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ 程度の運転中における真空度を実現することが比較的容易であり、またビーム電流密度がプラズマイオン源と比べて3～6桁大きいという特長は、そのまま高純度成膜への期待に反映される。図1-7では、 $10 \sim 10^4 \text{ A/m}^2$ ($1 \sim 1000 \text{ mA/cm}^2$) を直接蒸着法領域として表示している。この計算結果は、集束イオンビーム直接蒸着法が実現できれば、ppm程度あるいはそれ以下の不純物

濃度である高純度薄膜の成膜が、イオン化さえ可能であればどのような金属元素に対しても、比較的容易に達成されるであろうことを示している。これは、不純物の混入に対して基本的な解決法が確立されていないため、その特長が未だ十分に生かされているとは言えないイオンビーム蒸着法にとって、初めて不純物の問題から解放され、真にイオンビーム蒸着の特長を生かし得ることを示している。

このように、集束イオンビーム直接蒸着法は、高純度な環境においてイオンの化学的な活性、制御性、エネルギーの効果といったイオンビーム蒸着の特長を真に生かすことが出来るとともに、集束イオンビームの特長である自由度の大きい微細加工の能力をも合わせ持つ、全く新しい概念の加工手段をもたらすことが期待できる。

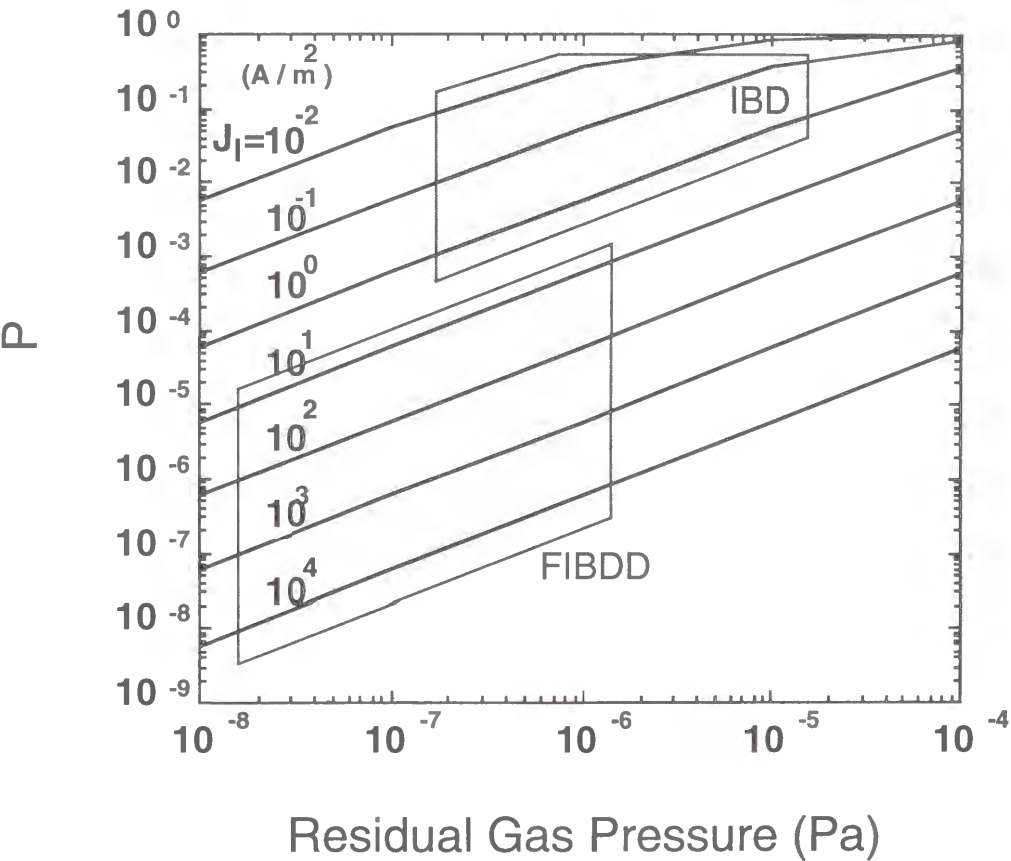


図1-7. ビーム電流密度 $10^{-2} \sim 10^4 \text{ A/m}^2$ における残留ガス圧と不純物濃度(P)の関係
(イオンビーム蒸着法(IBD)と集束イオンビーム直接蒸着法(FIBDD)のおよその領域も示す)

1－5．本研究の目的

本研究の目的は、様々の技術的課題を克服し、以上述べてきたような特長が期待される集束イオンビーム直接蒸着法を実現し、その特長を明らかにし、有用な新しい一つの微細加工手段、成膜手段として確立することである。

集束イオンビーム直接蒸着法を実現するための第一の技術的課題は、低エネルギーの集束イオンビームをいかに実現するかにある。イオンビーム蒸着に適当なイオンエネルギーは30～200 eV程度である。一般的に低エネルギーのイオンビームは弱い電界に対しても敏感であること、空間電荷の影響を受けやすいことなどの理由により、その制御、輸送は容易でなく、低エネルギーイオンビーム用の光学系の設計は至難の業である。そのため、通常はある程度加速した状態でイオンビームを輸送し、使用する直前で必要なエネルギーまで減速する。集束イオンビームにおける低エネルギー化の試みは、直接蒸着をめざした先駆的な試み⁷⁾⁹⁾が報告されている。この報告ではエネルギーが150 eVのCu、Geの混合イオンビームが10 μm程度のビーム径で蒸着することが示されている。著者の研究はこの試みを引き継ぎ、1 μm以下の微細なビーム径を持つ質量分離された低エネルギービームを用いて集束イオンビーム直接蒸着法を実用的な一つの新しい微細加工・成膜手法として確立したことである。そのほか、主にイオン注入時における誘起欠陥を低減する目的のために低エネルギーのGa⁺ビームの研究が1980年代の終わり頃よりおこなわれている⁸⁾¹⁰⁾。これらは目的も使用するイオン種も異なるが、低エネルギーの集束イオンビームを得ようと試みた点では同じである。特にPease等は、1 μmにせまるビーム径を持つ50 eVのGa⁺ビームを報告し、技術的に低エネルギー集束イオンビームが可能であることを示した。著者も、一度加速したイオンビームをターゲット基板直前の減速場により集束しつつ減速し必要な最終エネルギーを得る光学系と、利用するイオン種を単一化する質量分離器を合わせ持つ集束イオンビーム装置を設計製作し、低エネルギー集束イオンビームを得た。この過程は第2章において詳しく述べる。

また、直接蒸着用の液体金属イオン源の開発も著者がおこなった技術的課題である。これまでの液体金属イオン源は、Gaカイオン注入用に開発されたものしかなかったため、直接蒸着のための導電体用、超伝導体用、磁性体用のイオン源の開発をおこなった。この過程は第3章において述べる。

集束イオンビーム直接蒸着法自体が世の中に確立されていない新技術であるため、成膜した薄膜の評価方法、応用等についてもすべて模索しつつ進めていく必要があり、これらに関しても非常に大きな技術的課題であると言えることが出来る。これらに対する著者の試

みは第4章、第5章において述べる。

1－6．本研究の内容

以上、本研究の主題である集束イオンビーム直接蒸着法に関し、母体となる二つの技術、すなわち集束イオンビーム技術とイオンビーム蒸着技術について回顧し、集束イオンビーム直接蒸着法に対して何を期待することが出来るかを議論してきた。

第2章においては、集束イオンビーム直接蒸着法を実現するために最も大きな技術的課題である低エネルギー集束イオンビームを開発した過程、すなわち光学系評価手法（シミュレーション手法）の確立、それを用いた低エネルギー集束イオンビーム装置の設計、同装置の製作、および得られた低エネルギー集束イオンビームの特性について述べる。

第3章においては、もう一つの技術的課題である直接蒸着に用いるための液体金属イオン源に関して、合金を用いた液体金属イオン源の特長、イオン源の構造（含浸電極型液体金属イオン源）、開発した導電体用液体金属イオン源、超伝導体用液体金属イオン源、および磁性体用液体金属イオン源について述べる。

第4章においては集束イオンビーム直接蒸着法で成膜した薄膜の評価について、付着確率の測定、蒸着膜の純度測定、蒸着膜の電気特性、蒸着膜の超伝導特性、および蒸着膜の結晶構造について述べる。

第5章においては、集束イオンビーム直接蒸着法の応用に関し、絶縁物上への蒸着、回路修正への応用、弾性表面波素子への応用、Nb系SQUIDへの応用、磁気多層膜への応用、および微小試料に対する電極形成について述べる。

最後に第6章において、本研究において得られた成果をまとめ、集束イオンビーム直接蒸着法が今後どのような基礎的な研究手段として利用できるか、またどのような実用的な応用技術として展開が可能であるかについて議論する。

本研究のフロー図を、図1－8に示す。

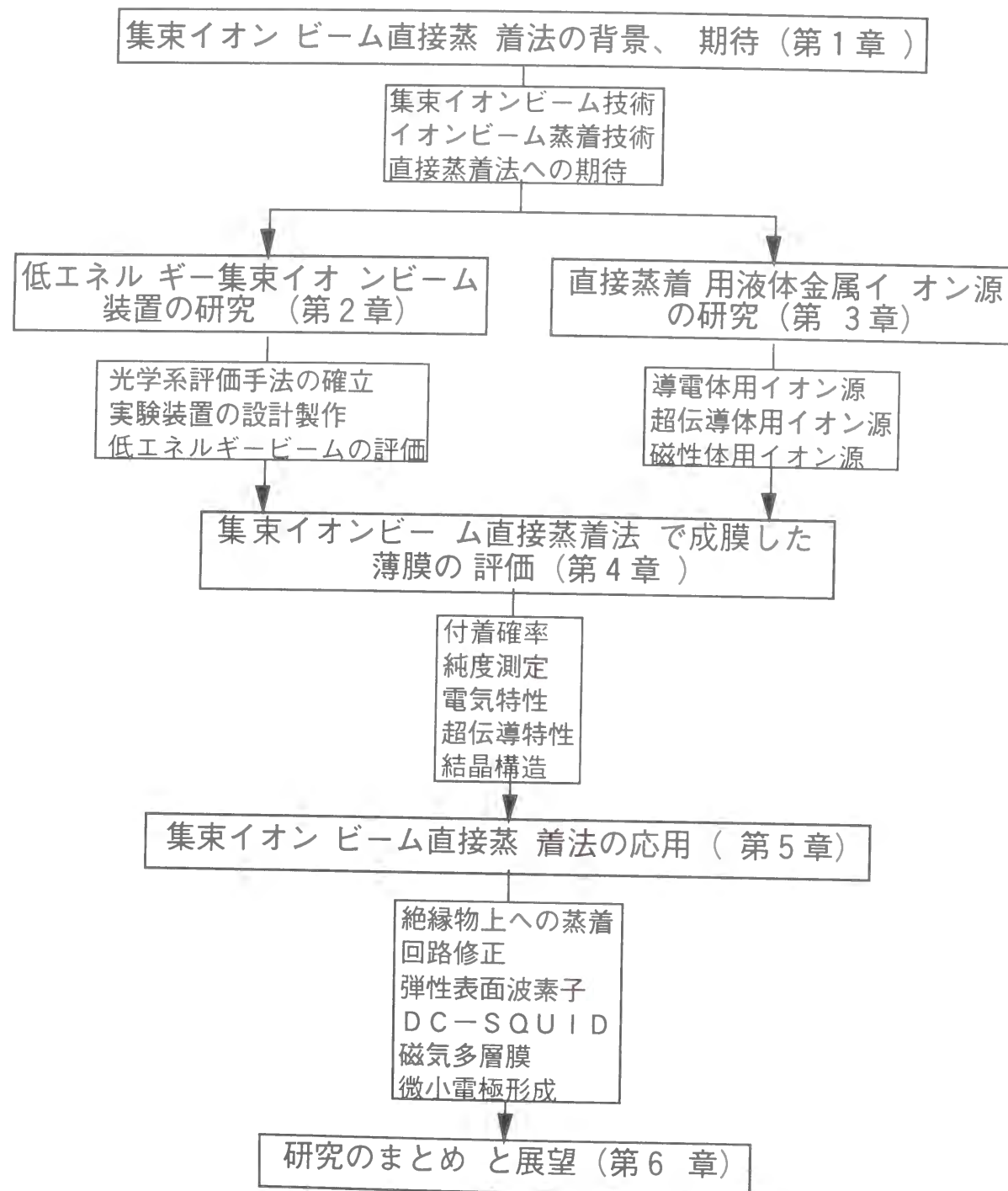


図 1 - 8 . 本研究の内容フロー図

第 1 章の参考文献

- 1) G.Taylor : "Disintegration of water drops in an electric field", Proc. of the Royal Society A280 (1964) 383.
- 2) D.S.Swatik and C.D.Hendricks : "Production of Ions by Electrohydrodynamic Spraying Techniques", AIAA Journal 6 (1968) 1596.
- 3) V.E.Krohn : "Electrohydrodynamic capillary source of ions and charged droplets", J.Appl.Phys. 45 (1974) 1144.
- 4) V.E.Krohn and G.R.Ringo : "Ion source of high brightness using liquid metal", Appl.Phys.Lett. 27 (1975) 479.
- 5) R.L.Seliger, J.W.Ward, V.Wang and R.L.Kubena : "A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size", Appl.Phys.Lett. 34 (1979) 310.
- 6) Kratos 社カタログ (LMIG50) .
- 7) E.Miyauchi, T.Morita, A.Takamori, H.Arimoto, Y.Bamba and H.Hashimoto : "Maskless ion beam writing of precise doping patterns with Be and Si for molecular beam epitaxially grown multilayer GaAs", J.Vac.Sci.Technol. B4 (1986) 189.
- 8) J.S.Huh, M.I.Shepard and J.Melngailis : "Focused ion beam lithography", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 173.
- 9) S.Matsui, Y.Kojima and Y.Ochiai : "High-resolution focused ion beam lithography", Appl. Phys.Lett. 53 (1988) 868.
- 10) W.Chu, A.Yen, K.Ismail, M.I.Shepard, H.J.Lezec, C.R.Musil, J.Melngailis, Y.C.Ku, J.M.Carter and H.I.Smith : "Sub-100-nm X-ray mask technology using focused-ion-beam lithography", J.Vac.Sci.Technol. B7 (1989) 1583.
- 11) H.Morimoto, H.Onoda, T.Kato, Y.Sasaki, K.Saitoh and T.Kato : "Unique resist profiles with Be and Si focused ion beam lithography", J.Vac.Sci.Technol. B4 (1986) 205.
- 12) J.Melngailis : "Focused ion beam lithography", Nucl.Instrum.Methods B80/81 (1993) 1271.
- 13) W.M.Clark, R.L.Seliger, M.W.Utlaut, A.E.Bell, L.W.Swanson, G.A.Schwind and J. B.Jergenson : "Long-lifetime, reliable liquid metal ion sources for boron, arsenic and phosphorus", J.Vac.Sci.Technol. B5 (1987) 197.
- 14) E.Miyauchi, H.Hashimoto and T.Utsumi : "Au-Si-Be Liquid metal ion source for maskless ion implantation", Jpn.J.Appl.Phys. 22 (1983) L225.

- 15) R.H.Reuss, D.Morgan, A.Goldenetz, W.M.Clark, D.B.Rensch and M.Utlaut : "Fabrication of bipolar transistors by maskless ion implantation", J.Vac.sci.Technol. B4 (1986) 290.
- 16) S.D.Chu, J.C.Corelli, A.J.Steckl, R.H.Reuss, W.M.Clark, D.B.Rench and W.G.Morris : "Comparison of NPN transistors fabricated with broad beam and spatial profiling using focused beam ion implantation", J.Vac.Sci.Technol. B4 (1986) 375.
- 17) W.M.Clark, M.W.Utlaut, R.H.Reuss and D.Koury : "High-gain lateral pnp bipolar transistors made using focused ion beam implantation", J.Vac.sci.Technol. B6 (1988) 1006.
- 18) R.L.Kubena, J.Y.Lee, R.A.Jullens, R.G.Brault, P.L.Middleton and E.H.Stevens : "Si MOSFET fabrication using focused ion beams", IEEE Trans.Electron Devices 31 (1984) 1186.
- 19) J.Y.Lee and R.L.Kubena : "Threshold adjustments for complementary metal-oxide-semiconductor optimization using B and As focused ion beams", Appl.Phys.Lett. 48 (1986) 668.
- 20) H.Hamadeh, J.C.Corelli, A.J.Steckl and I.L.Berry : "Focused Ga⁺ beam direct implantation for Si device fabrication", J.Vac.Sci.Technol. B3 (1985) 91.
- 21) A.F.Evanson, J.R.A.Cleaver and H.Ahmed : "Focused ion implantation of gallium arsenide metal-semiconductor field effect transistors with laterally graded doping profiles", J.Vac. Sci.Technol. B6 (1988) 1832.
- 22) K.Nakamura, T.Nozaki, T.Shiokawa, K.Toyoda and S.Namba : "Fabrication of submicron isolation region in GaAs by Ga focused ion beam implantation", J.Vac.Sci.Technol. B5 (1987) 203.
- 23) E.Miyauchi and H.Hashimoto : "Application of focused ion beam technology to maskless ion implantation in a molecular beam epitaxy grown GaAs or AlGaAs epitaxial layer for three-dimensional pattern doping crystal grown", J.Vac.Sci.Technol. A4 (1986) 933.
- 24) T.Hiramoto, K.Hirakawa and T.Ikoma : "Fabrication of one-dimensional GaAs wires by focused ion beam implantation", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 1014.
- 25) Y.Hirayama and H.Okamoto : "GaAs/AlGaAs material modifications induced by focused Ga ion beam implantation", J.Vac.sci.Technol. B6 (1988) 1018.
- 26) P.M.Petroff, Y.J.Li, Z.Xu, W.Beinstingl, S.Sasa and K.Ensslin : "Nanostructures processing by focused ion beam implantation", J.Vac.sci.Technol. B9 (1991) 3074.
- 27) R.L.Seliger, R.L.Kubena, R.D.Olney, J.W.Ward and V.Wang : "High-resolution, ion-beam processes for microstructure fabrication", J.Vac.Sci.Technol. 16 (1979) 1610.

- 28) N.Matsunami, Y.Yamamura, Y.Itikawa, N.Itoh, Y.Kazumata, S.Miyanaga, K.Morita and R.Shimizu : "Energy dependence of sputtering yields of monatomic solids", IPP Nagoya Univ. Report IPPJ-AM-14 (1980).
- 29) H.Morimoto, Y.Sasaki, Y.Watanabe and T.Kato : "Characteristics of submicron patterns fabricated by gallium focused-ion-beam sputtering", J.Appl.Phys. 57 (1985) 159.
- 30) H.Yamaguchi, A.Shimase, S.Haraichi and T.Miyauchi : "Characteristics of silicon removal by fine focused gallium ion beam", J.Vac.Sci.Technol. B3 (1985) 71.
- 31) J.G.Pellerin, D.P.Griffis and P.E.Russell : "Focused ion beam machining of Si, GaAs, and InP", J.Vac.Sci.Technol. B8 (1990) 1945.
- 32) Y.Ochiai, K.Gamo and S.Namba : "Pressure and irradiation angle dependence of maskless ion beam assisted etching of GaAs and Si", J.Vac.Sci.Technol. B3 (1985) 67.
- 33) Y.Ochiai, K.Shihoyama, T.Shiokawa, K.Toyoda, A.Matsuyama, K.Gamo and S.Namba : "Characteristics of maskless ion beam assisted etching of silicon using focused ion beams", J.Vac.Sci.Technol. B4 (1986) 333.
- 34) M.Komuro and H.Hiroshima : "Focused Ga ion beam etching characteristics of GaAs with Cl₂", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 2656.
- 35) L.R.Harriot, R.E.Scotti, K.D.Cummings and A.F.Ambrose : "Micromachining of integrated optical structures", Appl.Phys.Lett. 48 (1986) 1704.
- 36) T.Ishitani, T.Ohnishi, Y.Madokoro and Y.Kawanami : "Focused-ion-beam 'cutter' and 'attacher' for micromachining and device transplantation", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 2633.
- 37) M.J.Vasile, D.Grigg, J.E.Griffith, E.Fitzgerald and P.E.Russell : "Scanning probe tip geometry optimized for metrology by focused ion beam ion milling", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 3569.
- 38) M.J.Vasile, C.Biddick and S.A.Schwalm : "Microfabrication by ion milling: The lathe technique", J.Vac.Sci.Technol. B12 (1994) 2388.
- 39) A.R.Kirkpatrick, B.W.Ward and N.P.Economou : "Focused ion-beam crater arrays for induced nucleation of diamond film", J.Vac.Sci.Technol. B7 (1989) 1947.
- 40) A.R.Kirkpatrick and B.W.Ward : "Control of diamond film microstructure by use of seeded focused ion beam crater arrays", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 3095.
- 41) D.H.Ehrlich and J.Y.Tsao : "A review of laser-microchemical processing", J.Vac.Sci.Technol. B1 (1983) 969.
- 42) S.Matsui and K.Mori : "New selective deposition technology by electron beam induced surface reaction", J.Vac.Sci.Technol. B4 (1986) 299.

- 43) K.Gamo, N.Takakura, N.Samoto, R.Shimizu and S.Namba : "Ion beam assisted deposition of organic films using focused ion beams", Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L293.
- 44) J.Melngailis and P.G.Blauner : "Focused ion beam induced deposition", Mat.Res.Soc. Symp.Proc. 147 (1989) 127.
- 45) L.R.Harriott and M.J.Vasile : "Focused ion beam induced deposition of opaque carbon films", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 1035.
- 46) A.D.Dubner, A.Wagner, J.Melngailis and C.V.Thompson : "The role of the ion-solid interaction in ion-beam-induced deposition of gold", J.Appl.Phys. 70 (1991) 665.
- 47) G.M.Shedd, H.Lezec, A.D.Dubner and J.Melngailis : "Focused ion beam induced deposition of gold", Appl.Phys.Lett. 49 (1986) 1584.
- 48) P.G.Blauner, Y.Butt, J.S.Ro, C.V.Thompson and J.Melngailis : "Focused ion beam induced deposition of low-resistivity gold films", J.Vac.Sci.Technol. B7 (1989) 1816.
- 49) J.S.Ro, A.D.Dubner, C.V.Thompson and J.Melngailis : "Microstructure of gold films grown by ion induced deposition", Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 101 (1988) 255.
- 50) T.Tao, J.S.Ro, J.Melngailis, Z.Xue and H.D.Kaeszi : "Focused ion beam induced deposition of platinum", J.Vac.Sci.Technol. B8 (1990) 1826.
- 51) A.D.D.Ratta, J.Melngailis and C.V.Thompson : "Focused-ion beam induced deposition of copper", J.Vac.Sci.Technol. B11 (1993) 2195.
- 52) D.K.Stewart, L.A.Stern and J.C.Morgan : "Focused-ion-beam induced deposition of metal for microcircuit modification", SPIE 1089 (1989) 18.
- 53) H.Komano, Y.Ogawa and T.Takigawa : "Silicon oxide film formation by focused ion beam (FIB)-assisted deposition", Jpn.J.Appl.Phys. 28 (1989) 2372.
- 54) A.Wagner : "Applications of focused ion beams", Nucl.Instrum.Methods 218 (1983) 355.
- 55) D.L.Barr, L.R.Harriott and W.L.Brown : "Focused ion beam observation of grain structure and precipitates in aluminum thin film", J.Vac.Sci.Technol. B10 (1992) 3120.
- 56) J.M.Chabala, R.Levi-Setti and Y.L.Wang : "Imaging microanalysis of surfaces with a focused gallium probe", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 910.
- 57) H.Satoh, M.Owari and Y.Nihei : "Three-dimensional analysis of a microstructure by submicron secondary ion mass spectrometry", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 2638.
- 58) K.Saitoh, H.Onoda, H.Morimoto, T.Katayama, Y.Watanabe and T.Kato : "Practical results of photomask repair using focused ion beam technology", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 1032.

- 59) A.Wagner, J.P.Levin, J.L.Mauer, P.G.Blauner, S.J.Kirch and P.Longo : "X-ray mask repair with focused ion beams", J.Vac.Sci.Technol. B8 (1990) 1557.
- 60) D.C.Shaver and B.W.Ward : "Integrated circuit diagnosis using focused ion beams", J.Vac. Sci.Technol. B4 (1986) 185.
- 61) J.Melngailis, C.R.Musil, E.H.Stevens, M.Utlaut, E.M.Kellogg, R.T.Post, M.W.Geis and R.W.Mountain : "The focused ion beam as an integrated circuit restructuring tool", J.Vac. Sci.Technol. B4 (1986) 176.
- 62) H.Komano, H.Nakamura and T.Takigawa : "A rewiring technique for integrated circuit operation analysis using a silicon oxide film deposited by a focused ion beam", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 2653.
- 63) K.Nikawa : "Applications of focused ion beam technique to failure analysis of very large scale integrations: A review", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 2566.
- 64) J.R.A.Cleaver, E.C.G.Kirk, R.J.Young and H.Ahmed : "Scanning ion beam techniques for the examination of microelectronic devices", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 1026.
- 65) C.W.Snyder, M.R.Frei, D.Bahnck, L.Hopkins, R.Hull, L.Harriott, T.Y.Chieu, T.Fullowan and B.Tseng : "Combining transmission electron microscopy with focused ion beam sputtering for microstructural investigations of AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors", J.Vac. Sci.Technol. B13 (1995) 1514.
- 66) B.A.Probyn : "A low-energy ion source for the deposition of chromium", Brit.J.Appl.Phys. (J.Phys.D) 2 (1968) 457.
- 67) S.Aisenberg and R.Chabot : "Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon", J.Appl.Phys. 42 (1971) 2953.
- 68) T.Miyazawa, S.Misawa, S.Yoshida and S.Gonda : "Preparation and structure of carbon film deposited by a mass-separated C⁺ ion beam", J.Appl.Phys. 55 (1984) 188.
- 69) J.Amano and R.P.W.Lawson : "Thin-film deposition using low-energy ion beams (2) Pb⁺ ion-beam deposition and analysis of deposits", J.Vac.Sci.Technol. 14 (1977) 690.
- 70) J.Amano and R.P.W.Lawson : "Thin-film deposition using low-energy ion beams (3) Mg⁺ ion-beam deposition and analysis of deposits", J.Vac.Sci.Technol. 14 (1977) 695.
- 71) K.Miyake and K.Ohashi : "Superior corrosion resistance of ion beam deposited iron film", Jpn.J.Appl.Phys. 32 (1993) L120.
- 72) 三宅潔、大橋健也、大橋鉄也、高橋宏昌、伊藤修、峯村哲郎 : "イオンビームデポジション法による高耐食・高純度鉄薄膜の形成"、応用物理 64 (1995) 574.

- 73) S.Shimizu, N.Sasaki and S.Seki : "Epitaxial growth of α -Fe film on Si(111) substrate by low-energy direct ion beam deposition", Jpn.J.Appl.Phys. 32 (1993) L943.
- 74) K.Yagi, S.Tamura and T.Tokuyama : "Germanium and silicon film growth by low-energy ion beam deposition", Jpn.J.Appl.Phys. 16 (1977) 245.
- 75) K.Miyake and T.Tokuyama : "Germanium and silicon ion beam deposition", Thin Solid Films 92 (1982) 123.
- 76) P.C.Zalm and L.J.Beckers : "Ion beam epitaxy of silicon on Ge and Si at temperatures of 400K", Appl.Phys.Lett. 41 (1982) 167.
- 77) R.A.Zuhr, B.R.Appleton, N.Herbots, B.C.Larson, T.S.Noggle and S.J.Pennycook : "Low-temperature epitaxy of Si and Ge by direct ion beam deposition", J.Vac.Sci.Technol. A5 (1987) 2135.
- 78) T.E.Haynes, R.A.Zuhr, S.J.Pennycook and B.R.Appleton : "Heteroepitaxy of GaAs on Si and Ge using alternating, low-energy ion beams", Appl.Phys.Lett. 54 (1989) 1439.
- 79) J.Ishikawa, H.Tsuji, T.Kashiwagi, Y.Aoyama and T.Takagi : "Direct deposition of focused ion beams with an impregnated-electrode-type liquid metal ion source", Nucl.Instrum.Methods B37/38 (1989) 151.
- 80) D.H.Narum and R.F.W.Pease : "A variable energy focused ion beam system for in situ microfabrication", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 966.
- 81) D.H.Narum and R.F.W.Pease : "Applications of a variable energy focused ion beam system", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 2115.
- 82) H.Kasahara, H.Sawaragi, R.Aihara, K.Gamo, S.Namba and M.H.Shearer : "A 0-30 keV low-energy focused ion beam system", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 974.

第2章 低エネルギー集束イオンビーム装置

2-1. 緒言

集束イオンビーム直接蒸着法を実現するための最大の技術的課題が、集束されかつ低エネルギーのビームをいかにして得るかにあることは前章において述べた。したがって、低エネルギー集束イオンビーム装置（30～200 eVにおいて微細なビーム径の金属ビームが得られる装置）を設計製作し、直接蒸着可能な集束イオンビームを得ることが、集束イオンビーム直接蒸着法実現のために第一に取り組むべき課題であった。

低エネルギーの集束イオンビーム装置を作成する試みは、浅いイオン注入および基板に対する損傷を抑えるための低エネルギーイオン注入を目的として、Pease等およびGamo等が1988年頃より開発をおこなっている^{1～3)}。特にPease等は対物レンズとターゲット基板を対向させ、ターゲット基板に直接減速電位を印加することにより、ビーム径が1 μ mに迫る低エネルギーGa⁺ビームが得られることを初めて報告し、低エネルギー集束イオンビームを実現することを妨げる決定的な要因がないことを示した。著者のめざした集束イオンビーム装置は、Pease等の実験装置をさらに発展させ、1 μ m以下のビーム径を持つ低エネルギービームを実現するとともに、合金イオン源と質量分離器による多種のイオン種の利用、広範囲における偏向電極および試料ステージを用いた描画、超高真空雰囲気における成膜、光学顕微鏡組み込みによる試料表面の実時間観察、搬送用チェンバーによる短時間の基板交換等の機能を持つ、集束イオンビーム直接蒸着法の基本的な実証と同時に、実用的な直接蒸着法の応用研究にも耐えうるものである。

低エネルギー集束イオンビームを得るためのイオン光学系の設計にあたって、まずその系の光学特性（ビーム径等）をあらかじめ何らかの手法により評価し、求められる性能のイオンビームが得られるかどうかを予測することが必要になる。一般に集束イオンビームの場合、ごく低電流の領域をのぞいてビーム径は線源径と倍率により決まる理想的な値ではなく、光学系の持つ収差により決定される。収差には球面収差、色収差、幾何収差等いくつかの種類がある。それらのうちで光学特性に大きな影響を与えると思われる主要な成分について評価することによって、光学特性を予測することが可能となる。その手段は、荷電粒子光学系シミュレーション（simulation）技術と呼ばれ、通常光学系部品のつくりだす電磁界を計算する部分、および得られた電磁界の分布よりビーム径を評価する部分の二つの部分により構成される。電磁界の計算は解析的な手法で解ける特殊な形状をのぞい

て、数値計算によりおこなう。その手法には、差分法、有限要素法、表面電荷法、電荷重畳法などが用いられる。ビーム径を評価する手法には、大きく分けて近軸近似に基づき解析的な手法から導き出される収差係数の算出よりビーム径の評価をおこなう手法と、電磁界中で一つ一つの荷電粒子の運動方程式を解きモンテカルロ（Monte Carlo）法との併用によりビーム径の評価をおこなう手法の二つの手法がある。

集束イオンビームの場合、レンズ系は軸対称でありターゲットに到達するビームの軌道が中心軸より大きくはずれることはない。したがって近軸近似が有効に適用できるため、収差係数によるビーム径の評価方法が有効である。低エネルギー集束イオンビーム光学系（レンズ系）の設計にあたって、有限要素法により電界分布を計算し、収差係数の算出によりビーム径を評価するプログラムを作成した。このプログラムは与えられたレンズ系の形状、配置、電位より倍率、軸上球面収差係数および軸上色収差係数の算出をおこなう。その結果得られる予想ビーム径を吟味しながら形状、配置等を修正し、繰り返し評価することにより低エネルギー集束イオンビームを得るために最適な条件を探索し、最終的に設計に採用し得る解を得た。

本章においては、光学系評価手法（シミュレーション手法）の概要および計算結果、それに基づいて設計製作した低エネルギー集束イオンビーム装置の概要を述べた後、実際にその装置により得られた低エネルギー集束イオンビームについて測定結果をまとめ、光学系について考察する。

2－2．光学系評価手法

光学系評価手法として用いたものは、Munroが発表した手法、およびプログラム⁴⁾を原形とし、これをもとに修正、改良を加えてたものである^{5～7)}。この手法は、レンズの倍率、軸上球面収差、軸上色収差を計算し、ビーム径を評価する。

この手法は、大きく分けて4つの部分より構成される。最初の部分は、与えられたレンズ形状と電位より、有限要素法を用いて中心軸上の電位分布 $V(z)$ を求める。イオンビームの進行方向を z 軸とし、線源位置を z_o 、焦点位置を z_i とする。使用した有限要素法は軸対称を前提とした極座標による2次元の計算である。

2番目の部分は、線源位置から焦点位置に至る中心軸上の電位 $V(z)$ をに基づき、初期条件

$$r(z_o)=0, \quad (2-1)$$

および

$$r'(z_o)=1, \quad (2-2)$$

で、次に示す近軸軌道方程式を、4次のRunge-Kutta法により解く。 r' は r の z に対する1階微分、 r'' は2階微分、 V' は V の z に対する1階微分、 V'' は2階微分を示す。

$$r''(z)+\frac{V'(z)}{2V(z)}r'(z)+\frac{V''(z)}{4V(z)}r(z)=0. \quad (2-3)$$

焦点位置を固定した計算においては、想定焦点位置で焦点を結ぶようレンズの電位等を調節する必要がある。つまり、計算したい焦点位置において次の条件を満たさなければならない。

$$r(z_i) \approx 0. \quad (2-4)$$

このようにして、収差を評価する上で必要な基準軌道 $r(z)$ が得られる。またここで、倍率 M が求められる。線源と焦点面が同電位の時には、式（2－2）より

$$M=\frac{r'(z_o)}{r'(z_i)}=\frac{1}{r'(z_i)}, \quad (2-5)$$

であるが、線源と焦点面の電位が異なるときには、Helmholtz-Lagrangeの公式より、次のようになる。

$$M=\frac{1}{r'(z_i)}\sqrt{\frac{V(z_o)}{V(z_i)}}. \quad (2-6)$$

3番目の部分では、中心軸上電位分布 $V(z)$ および基準軌道 $r(z)$ に基づき、ビーム径を評価するための収差係数の計算をおこなう。

レンズにより集束されたイオンビームの焦点における直径を d とすると、 d はレンズの倍率 M 、実効的な線源径 d_o 、球面収差により決まるビーム径 d_s 、および色収差により決まるビーム径 d_c により、次のようにあらわされる。

$$d^2=(Md_o)^2+d_s^2+d_c^2. \quad (2-7)$$

これはさらに、焦点面でのビーム半角を α_i 、球面収差係数を C_s 、イオンビームの最終エネルギーを E 、エネルギー幅を ΔE 、色収差係数を C_c とおくとき、次のようにあらわされる。

$$d^2=(Md_o)^2+(\frac{1}{2}\alpha_i^3C_s)^2+(\alpha_i\frac{\Delta E}{E}C_c)^2. \quad (2-8)$$

球面収差係数 C_s および色収差係数 C_c はそれぞれ次のようにあらわされる。

$$C_s = \frac{1}{16\sqrt{V(z_i)}} \int_{z_o}^{z_i} \left[\left\{ \frac{5}{4} \left(\frac{V''(z)}{V(z)} \right)^2 + \frac{5}{24} \left(\frac{V'(z)}{V(z)} \right)^4 \right\} r^4(z) + \frac{14}{3} \left(\frac{V'(z)}{V(z)} \right)^3 r'(z) r^3(z) - \frac{3}{2} \left(\frac{V'(z)}{V(z)} \right)^2 r'^2(z) r^2(z) \right] \sqrt{V(z)} dz . \quad (2-9)$$

$$C_c = \sqrt{V(z_i)} \int_{z_o}^{z_i} \left(\frac{1}{2} \frac{V'(z)}{V(z)} r'(z) + \frac{1}{4} \frac{V''(z)}{V(z)} r(z) \right) \frac{r(z)}{\sqrt{V(z)}} dz . \quad (2-10)$$

これらの式により、 $V(z)$ 、 $r(z)$ 、あるいはそれらの z 軸に対する微分をもちいて収差係数を算出する。

最後に、倍率と収差係数を用いて、式 (2-8) により、ビーム径を算出する。エネルギー E は、最終電位 $V(z_i)$ に対応する。焦点面での半角 α_i は、線源における角電流密度 J_Ω と計算したいビーム電流値 I により計算される。線源から一定の角電流密度で発生したビームを、ある電流値に対応する立体角で切り出し、この部分のみが焦点面に到達するという条件を想定している。線源面におけるビームの半角 α_o は、

$$\alpha_o = \sqrt{\frac{I}{\pi J_\Omega}} , \quad (2-11)$$

とあらわされる。式 (2-6) に示したように、 α_o と α_i の関係は、倍率 M を用いて、

$$M = \frac{\alpha_o}{\alpha_i} \sqrt{\frac{V(z_o)}{V(z_i)}} , \quad (2-12)$$

となるため、この二つの式を用いて α_i は次のようにあらわされる。

$$\alpha_i = \frac{1}{M} \sqrt{\frac{I}{\pi J_\Omega} \frac{V(z_o)}{V(z_i)}} . \quad (2-13)$$

このようにして、ビーム径の評価をおこなうことができる。

原形となったMunroのプログラムに対する修正点は、ビーム径計算部分も含めてすべて単一プログラムで連続しておこなえるようにしたこと、複数のレンズを一つの複合レンズ系として取り扱えるようにしたこと、収差係数の積分時に積分の間隔が粗いと特に減速

場において大きな誤差を招くために⁸⁾、区間を適当に設定し区間内の積分間隔を任意に設定できるようにしたこと等である。

低エネルギーイオンビームの場合、空間電荷の影響によりビーム径が影響を受けることが考えられるが、これに対してもPease等が評価をおこなっている⁹⁾。その報告によれば最終エネルギーが500 eVであってもビーム電流が100 pA以下であれば、ビーム径に影響はない ($\ll 0.1 \mu\text{m}$)。また彼等の実験結果においてもエネルギー50 eV、電流値900 pAのGa⁺ビームにおいて線幅1～1.5 μm を報告しており²⁾、計算による評価を裏付ける結果となっている。したがって、著者の光学系においてもビーム径が決定的な影響を受けるとは考えられないため、空間電荷の影響に関しては独自の評価はおこなっていない。

2-3. 光学系の探索と評価

前節において述べた手法により、想定したいいくつかのレンズ系に対して低エネルギービームの集束特性の評価をおこない、著者の要求する性能を満たすと期待できるレンズ形状とその配置に関して探索をおこなった。要求する性能としては、最小ビーム径とビーム電流密度について設定した。最小ビーム径は、微細加工の手法としての集束イオンビーム直接蒸着法の価値を決定する最も重要な要因であり、またビーム電流密度は第1章において述べたように成膜手法としての集束イオンビーム直接蒸着法における高純度成膜という最大の特長を決定する要因である。最小ビーム径については0.1 μm にできる限り近い値をとること、電流密度については 10^4 A/m^2 (1 A/cm^2)にできるだけ近い値をとることを目標とした。

前節において式 (2-8) より示されているように、ビーム径は線源径と倍率の項、球面収差の項、および色収差の項であらわされる。線源径と倍率の項は完全に定数であり、ビーム電流値に依存しない。この項はビーム電流値を極限までしぼったときのビーム径に対応し、ビーム径の最小値をあらわす。色収差の項は焦点面でのビーム半角 (α_i) の1乗、すなわちビーム電流値の1/2乗で寄与し、球面収差の項はビーム半角の3乗、すなわちビーム電流値の3/2乗でビーム径に寄与する。したがって、低電流領域では線源径と倍率の項によりビーム径が決定され、ある範囲の中電流領域で色収差の項によりビーム径が決定され、その領域を超えた大電流領域においては球面収差の項によりビーム径が決

定されるであろうことが定性的に予想できる。低電流領域（ $d \cong M d_o$ ）においては電流密度（ J_1 ）は次のようにあらわされる。

$$J_1 = \frac{4I}{\pi (M d_o)^2} \quad (2-14)$$

この領域では、電流密度は電流値に対して直線的に増加する。中電流領域（ $d \cong d_c$ ）においては、次のようにあらわされる。

$$J_1 = \frac{4I}{\pi \left(\alpha_i \frac{\Delta E}{E} C_c \right)^2} = \frac{4M^2 J_\Omega V(z_i)}{\left(\frac{\Delta E}{E} C_c \right)^2 V(z_o)} \quad (2-15)$$

これは、ビーム半角（ビーム電流値）に依存しない定数となる。また、大電流領域（ $d \cong d_s$ ）においては、次のようにあらわされる。

$$J_1 = \frac{16I}{\pi (\alpha_i^3 C_s)^2} = \frac{16\pi^2 M^6 J_\Omega^3 V^3(z_i)}{C_s^2 V^3(z_o) I^2} \quad (2-16)$$

この領域では電流密度は電流値に対しては（逆2乗で）単調に減少する。これらの3領域を連結すると、中電流領域でビーム電流密度は一定値をとり、それが全電流領域における最大値であり、その両側では単調に増加／減少する傾向が明らかになる。したがって、ビーム電流密度の最大値を決定するのは色収差であり、色収差の小さな光学系の設計によってより大きなビーム電流密度を得ることが求められている課題である。また、ビーム電流密度が低下しない範囲で最小のビーム径を持つことが、実用的な最小ビーム径を得るために必要な条件である。

探索を開始するにあたって、Pease等が $G a^+$ の減速ビームを報告した2段の非対称型静電レンズから構成される光学系^{1, 2)}を前述した手法により評価した。Pease等の装置が低エネルギービームにどの程度最適化しているかは不明であり、また合金イオン源と質量分離器による多種のイオン種使用を可能とする機能、偏向電極と試料ステージを組み合わせた広範囲な描画機能、高純度成膜を可能とする超高真空雰囲気、光学顕微鏡による試料観察機能等、直接蒸着法の研究に不可欠な機能を備えていない。しかし、評価手法自体の機能確認と得られたレンズ系の評価のための参照用として利用した。このレンズ系の構成を図2-1に示す。第1レンズにより引き出し、集束、加速をおこない、第2レンズにより集束、減速をおこなう。評価にあたっては、以下に示す条件の設定および仮定をおこなった。

①初期条件としてイオン源位置に引き出しエネルギー（6 keV）に相当する初速を

持ち、大きさが実効的線源径 d_o である線源があると仮定する。

②加速エネルギーは20 keVとする。

③基準軌道は、第1レンズと第2レンズの midpoint で中心軸と交差する。

④エネルギー幅は10 eVと仮定する。

⑤角電流密度は $20 \mu A / sr$ と仮定する。

エネルギー幅 ΔE はイオン化の過程における真のエネルギー幅と引き出し、加速、減速電位のリップルの和であらわされる。一般にGaイオン源において小電流引き出しにおけるエネルギー幅は10 eV程度であると言われている¹⁰⁾。エネルギー幅はイオンの質量が大きいほど大きくなり、また引き出し電流値が大きくなればなるほど大きくなる傾向があり、 Au^+ イオンの場合、引き出し電流値 $5 \sim 20 \mu A$ において20～40 eVのエネルギー幅が報告されている¹⁰⁾。著者の実測においても電源系のリップル込みで同様な結果が得られている。したがって、計算にあたってはイオン種および引き出し条件を考慮して、エネルギー幅を代入することが必要になる。この計算においては、10 eV（ $G a^+$ の値）を標準値として代入することにする。

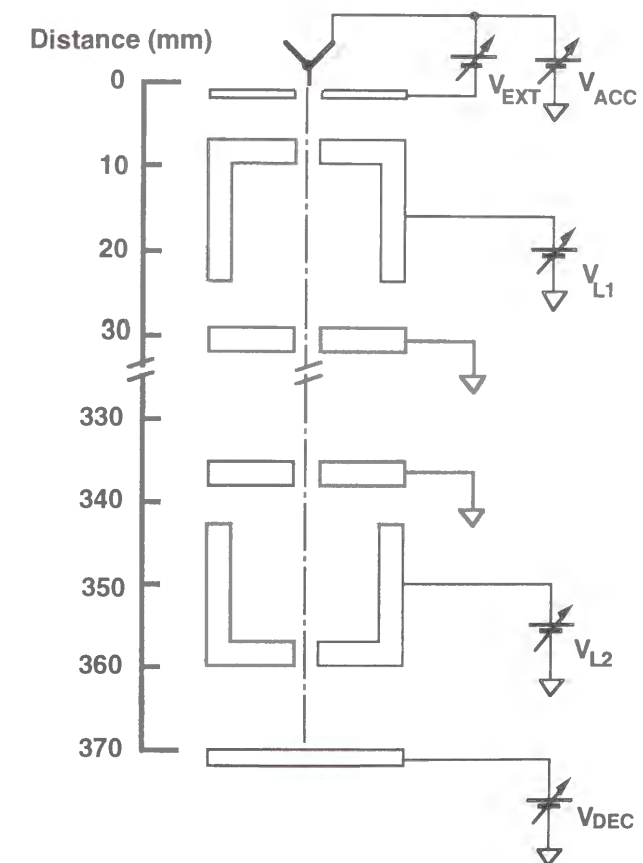


図2-1. Pease等が報告したレンズ系の形状^{1, 2)}

イオン源からの引き出しビームの角電流密度 (J_{Ω}) は、Ga イオン源の場合、およそ $20 \mu\text{A}/\text{sr}$ であることが知られている¹¹⁾。この値は著者等の合金イオン源の実測においてもほぼ同じ値が得られている。合金イオン源の場合には、全電流の合計がこの値になるので、各イオン種の角電流密度はそれぞれの成分比に相当する値となる。

このようにして得たPease等のレンズ系に対する著者の評価手法による評価結果を、図2-2～図2-4に示す。図2-2は、電流値 $10 \text{ pA} \sim 100 \text{ nA}$ における最終エネルギーとビーム径の関係を示す。非減速時 (20 keV) のビーム径と比較して、減速時 (50 eV) におけるビーム径は4.1～5.2倍になっている。図2-3は最終エネルギーが 50 eV のときのビーム電流値とビーム径 (d)、線源径と倍率の項 (Md_0)、色収差の項 (d_c)、および球面収差の項 (d_s) の関係を示す。 $10 \text{ pA} \sim 100 \text{ nA}$ にわたって色収差によりビーム径が決定されている結果が示されている。図2-4は最終エネルギーが 50 eV のときのビーム電流値とビーム電流密度の関係を示す。図で示すほとんどのビーム電流領域において色収差の項によりビーム径が決定されているために、およそ一定値となっており、最大値は $600 \text{ A}/\text{m}^2$ 程度である。

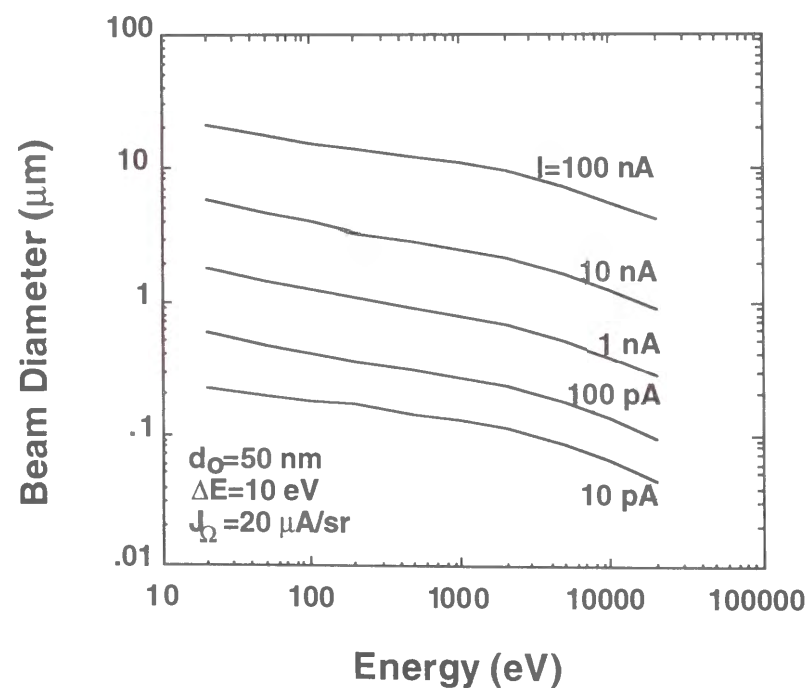


図2-2. Pease等のレンズ系における最終エネルギーとビーム径の関係 (計算値)

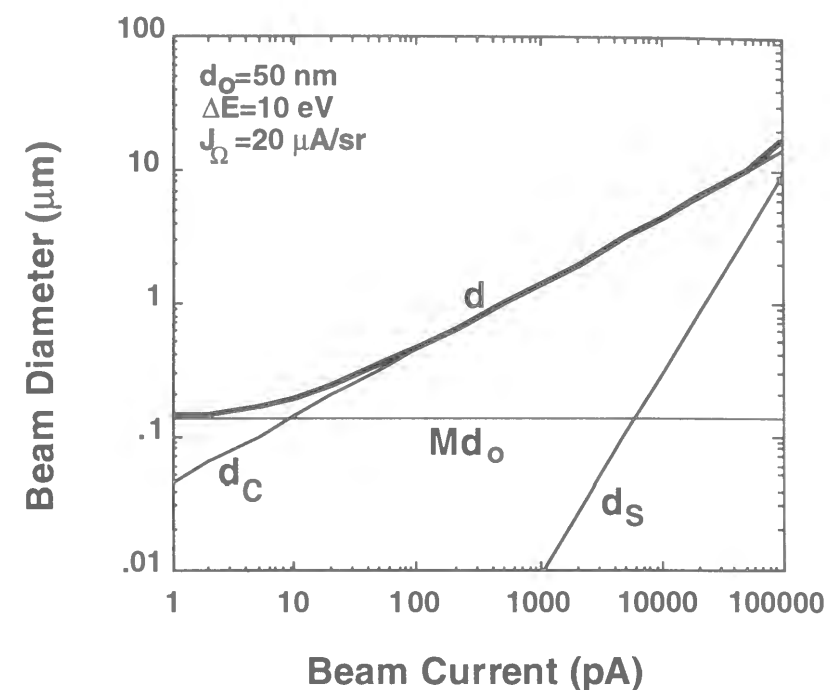


図2-3. Pease等のレンズ系における 50 eV ビームのビーム電流値とビーム径 (d)、線源径の項 (Md_0)、球面収差の項 (d_s)、および色収差 (d_c) の項の関係 (計算値)

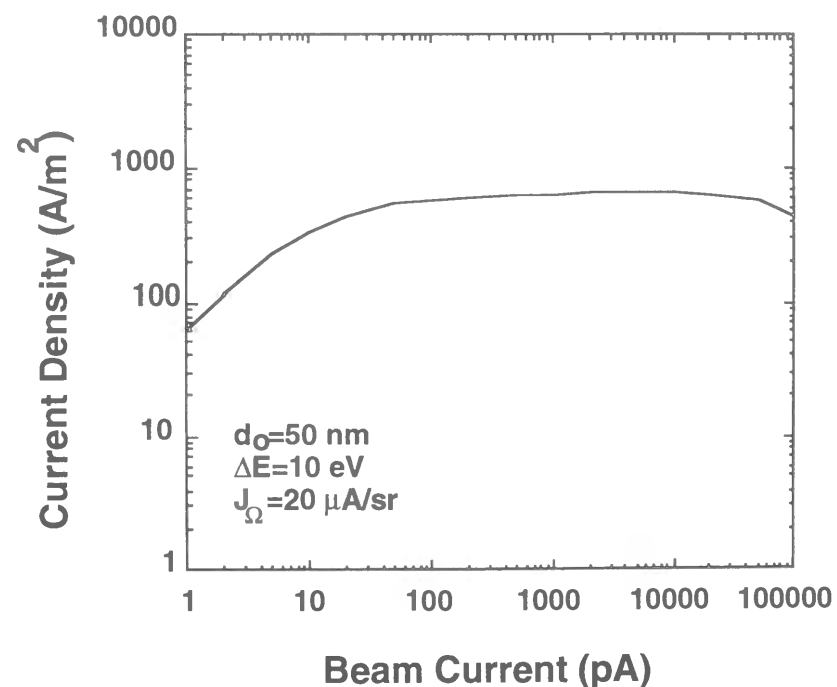


図2-4. Pease等のレンズ系における 50 eV ビームのビーム電流値とビーム電流密度の関係 (計算値)

Pease等の光学系の計算結果は、最小ビーム径（線源径と倍率の項）は $0.14\text{ }\mu\text{m}$ と目標値に近いが、それが実現するビーム電流値は 1 pA と小さく、ビーム電流密度も 1 pA においては 100 A/m^2 以下である。これは色収差が大きいことが原因である。

$10\text{ pA}\sim 100\text{ nA}$ の電流領域においてビーム径は色収差の項により決定されているが、この電流領域におけるビーム電流密度は 600 A/m^2 であり、目標とする 10^4 A/m^2 からはほど遠い。非減速ビームにおける集束特性はかなり良いようであるが（ 10 pA のビーム電流値においてビーム径は 50 nm 以下となっている）、集束イオンビーム直接蒸着法に用いる光学系としては色収差の効果が大きすぎる、というのがこの光学系に対する結論である。

著者の光学系は、これに対して低エネルギー領域において色収差の効果が小さいことが特長である。主な相違点は、Pease等のレンズが厚い（光軸方向に対して長い）非対称型の静電レンズであるのに対し、薄い（光軸方向に対して短い）対称型静電レンズを用いたことである。その結果、減速時の色収差はかなり改善することができた。しかし、減速時の倍率はあまり変わらないが、非減速時の倍率は大きくなり、非減速時の光学特性はかなり悪くなったといえることができる。また、薄いレンズの使用は、レンズ中心軸と光学系中心軸（光軸）間に生じる傾きの効果が小さいために（傾きをそれぞれの電極の位置誤差に変換した場合、その値は薄いレンズの方が小さくなる）、光軸調整が容易になるといった利点が生じる。

このようにして集束イオンビーム直接蒸着法に適した光学系の探索をおこない、目標値に近い性能が期待されるレンズ系を得ることができた。著者が採用したレンズ系の形状を図2-5に示す。レンズ系は二つの対称型静電レンズおよび引き出し後の加速電界、最後の減速電界によって構成される。実際の光学系には質量分離器、偏向電極等が加わる。引き出しビームはまず加速電位（加速電位と引き出し電位の差分）により $1\text{ }\mu\text{eV}$ イオンについて 20 keV まで加速され、第1静電レンズにより集束された後、第2静電レンズにより再び集束される。第2静電レンズを出るまでは、 20 keV に加速されたままである。最後に第2静電レンズとターゲット基板間の間隙で、基板に与えられた減速電位により $0\sim 20\text{ keV}$ の最終エネルギーまで減速される。図2-5に示すレンズ系形状、配置のうち減速長（第2静電レンズと基板間の距離） L は、基板が乗るXYZステージの z 軸の調整により $4\sim 14\text{ mm}$ の範囲で調整可能であるが、標準的には 10 mm で使用するよう設計されており、評価においても 10 mm を用いている。

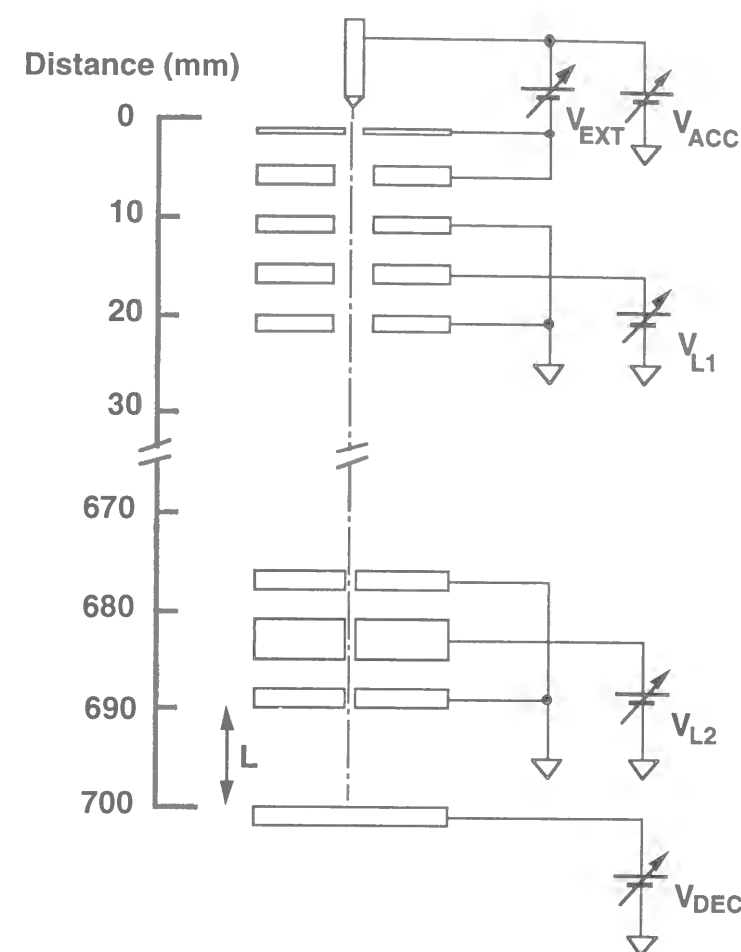


図2-5. 低エネルギー集束イオンビーム装置に採用したレンズ系の形状

計算においておこなった条件の設定および仮定は、Pease等の光学系評価において述べた①～⑤と同じである。線源径、角電流密度、エネルギー幅はいずれもGaイオン源について報告された値を用いているので、もしそれらがイオン種により別の値をとるとしたら、これらの計算結果はGa⁺に関するものであると言わなくてはならない。このレンズ系に対する評価結果を図2-6～図2-9に示す。

図2-6は、最終エネルギーとビーム径の関係を $10\text{ pA}\sim 100\text{ nA}$ のビーム電流に対して示す。図2-2と比較して、減速ビーム径が $10\text{ pA}\sim 10\text{ nA}$ の電流領域において著しく改善されていることがわかる。また、減速ビームと非減速ビームの差が $1.6\sim 1.9$ 倍程度と小さくなっている。図2-7は、非減速ビーム（ 20 keV ：a）と減速ビーム（ 50 eV ：b）において、線源径と倍率の項（ Md_o ）、球面収差の項（ d_s ）、および色収差の項（ d_c ）のビーム電流値に対する効果を示す。減速ビーム、非減速ビームともほぼ同じ傾向を示しており、低電流領域（ $<100\text{ pA}$ ）においては線

源径と倍率の項、中電流領域（ $100\text{ pA} \sim 10\text{ nA}$ ）においては色収差の項、大電流領域（ $>10\text{ nA}$ ）においては球面収差の項によりビーム径が決定されている。図2-3と比較して、減速ビームに対する倍率はほぼ同じ、色収差の項はほぼ $1/4$ になっており、逆に球面収差の項は2倍程度になっていることがわかる。図2-8は、減速ビーム（ 50 eV ）においてエネルギー幅を $10 \sim 40\text{ eV}$ にとったときのビーム電流値とビーム径の関係を示している。色収差によりビーム径が決定される中電流領域はエネルギー幅の値によって拡大、あるいは縮小する。図2-9は減速ビームのビーム電流密度を示す。エネルギー幅 10 eV に対して中電流領域で 10^4 A/m^2 の目標値が達成されていることが示されている。

これらの計算結果は、想定した光学系に対して、 Ga^+ ビームに対して報告されているエネルギー幅、線源径を代入するとき、 $20 \sim 200\text{ eV}$ 程度の低エネルギー領域において目標である $0.1\text{ }\mu\text{m}$ にせまる $0.14\text{ }\mu\text{m}$ の最小ビーム径（ビーム電流密度は 800 A/m^2 ）、および目標値である 10^4 A/m^2 の最大ビーム電流密度を持つ集束イオンビームの可能性を示すものである。この評価結果に基づき、低エネルギー集束イオンビームを実現するための実験装置の設計にとりかかった。

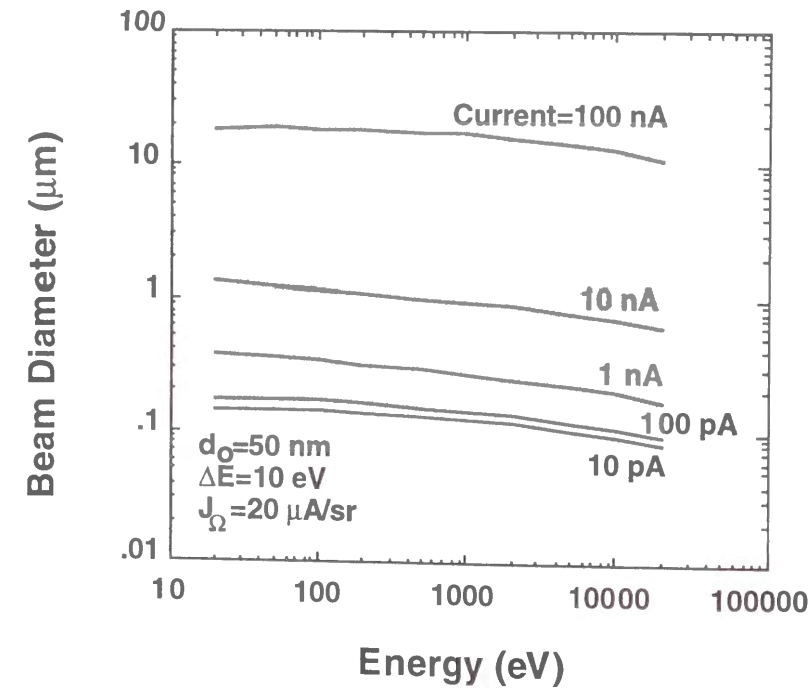
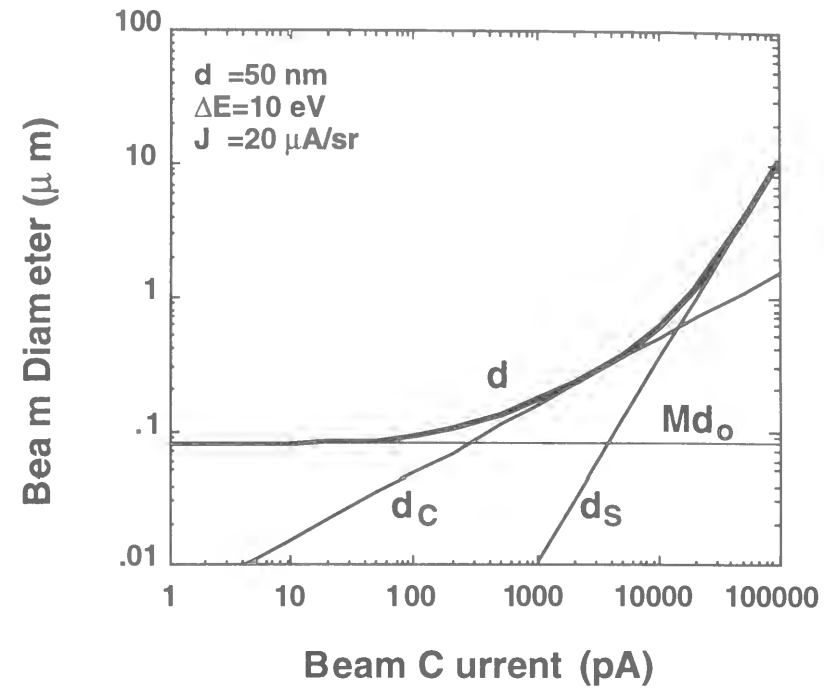
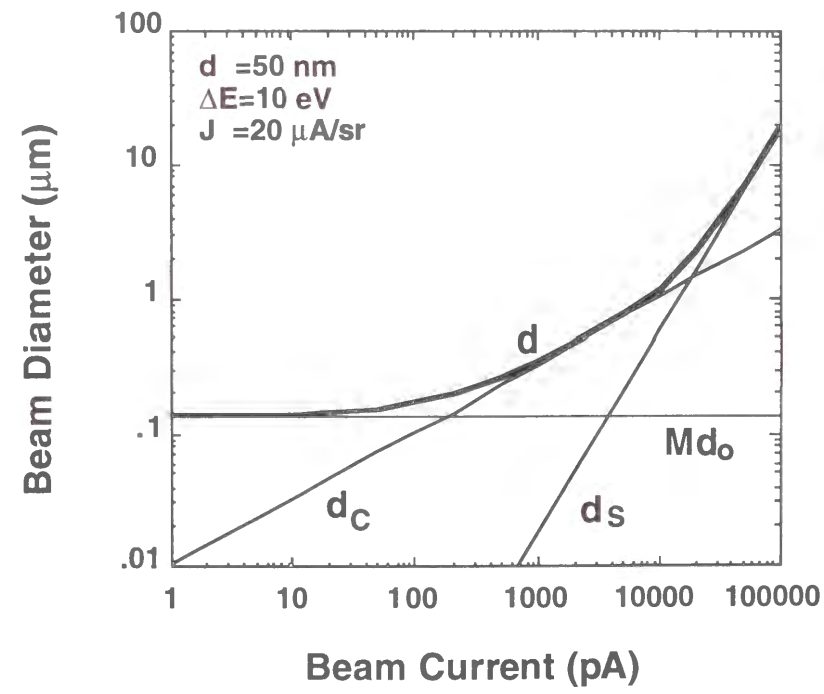


図2-6. 著者等の光学系における最終エネルギーとビーム径の関係（計算値）



(a) 20 keV



(b) 50 eV

図2-7. 非減速ビーム（ 20 keV ）と減速ビーム（ 50 eV ）におけるビーム径（ d ）と線源径の項（ Md_0 ）、球面収差の項（ d_s ）、および色収差（ d_c ）の項の関係（計算値）

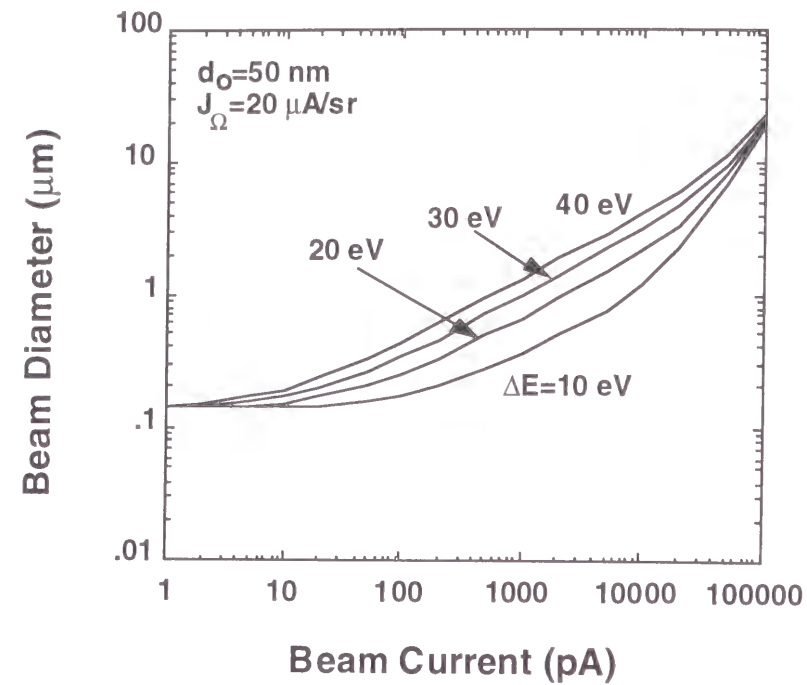


図 2-8. エネルギー幅が 10～40 eV における減速ビーム (50 eV) のビーム電流とビーム径の関係 (計算値)

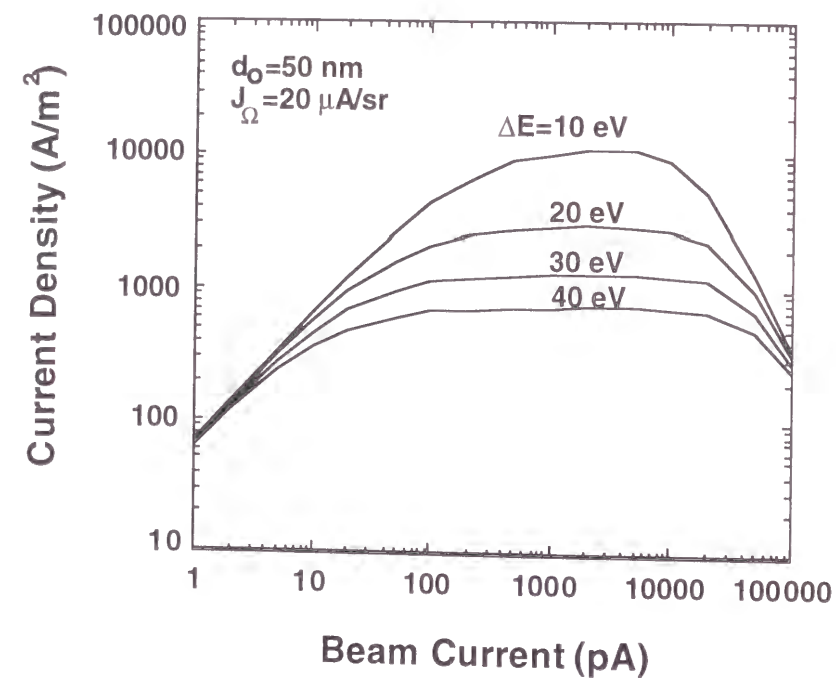


図 2-9. 減速ビーム (50 eV) のビーム電流とビーム電流密度の関係 (計算値)

2-4. 低エネルギー集束イオンビーム装置の構成

前節において述べた光学系評価結果に基づき、低エネルギー集束イオンビーム装置を設計製作した^{5～7)}。図 2-10 にこの装置の概念図を、図 2-11 にこの装置の写真を示す。この装置には図 2-5 に示す光学系のほか、含浸電極型液体金属イオン源、光軸補正電極 (aligner)、質量分離器、アパーチャ、ファラデーカップ (Faraday cup)、偏向電極、上部に電気的に絶縁された基板ホルダーを載せた XYZ ステージ、2 次電子計測用の検出器、これらを含む真空チェンバー、搬送用のチェンバー、搬送用のロボット、およびそれらを制御するための制御系が含まれる。

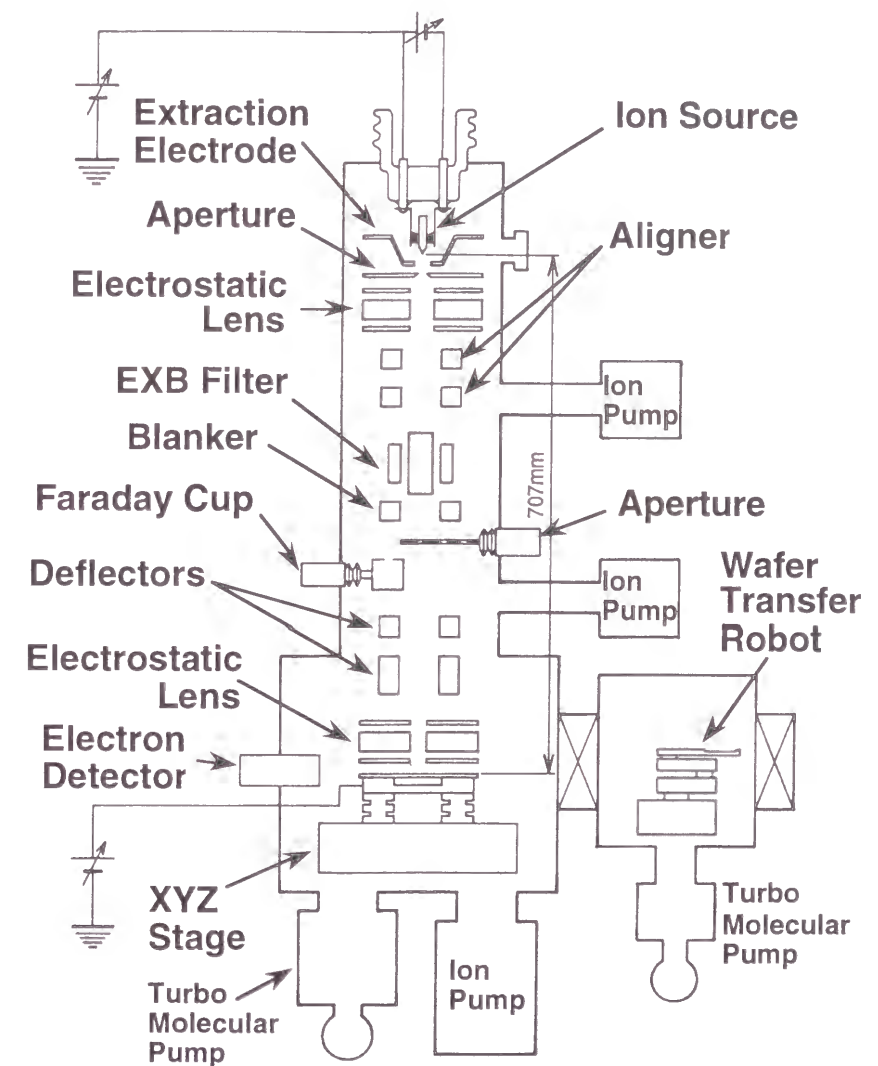


図 2-10. 製作した低エネルギー集束イオンビーム装置概念図

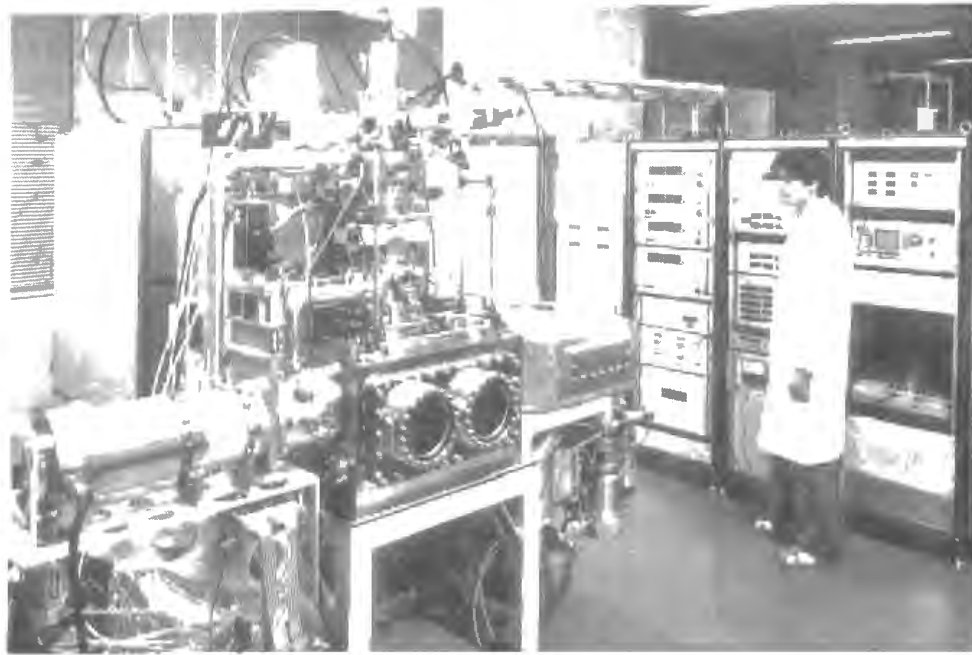


図2-11. 製作した低エネルギー集束イオンビーム装置の写真

イオン源には、通常、Nb-Au-CuとかAl-Au-Geといった合金を含浸電極型液体金属イオン源チップ¹²⁾に充填し液体金属合金イオン源として用いる。合金イオン源を用いる理由は2つある。単体ではイオン源を構成することが困難な高融点金属(Nb、Si等)を1000℃程度の運転温度でイオン化するためと、イオン源の構成材料であるWと反応性の強い材料(Al、Si等)の反応性を抑えるためである。さらに、合金イオン源を用いるのは、イオン源の交換なしに合金組成に含まれる複数のイオン種を利用できるという積極的な利点も生じる。厳密に言えばイオン種によってエネルギー幅、実効的な線源径が異なると思われるので全く同じビーム形状が得られるわけではなく、また引き出しビーム中の目的とするイオン種の生成比によりビーム電流密度が影響を受けるが、基本的にはすべてのイオン種に対して全く同じ光学系により最適なビームが得られる。これは、異種金属を全く光学系の調整なしに組み合わせて使用することが可能であることを意味している。イオン源は引き出し電極に対して、XYZの3軸方向に位置調整可能である。イオン源に関しては、次章において詳述する。

イオン源から5~7 kVで引き出されたビームは、はじめに20 kVの加速電位で加速される。その下流に第1アパーチャがある。20~200 μm のアパーチャが数種類取り付けられており、交換可能である。ビーム電流の調整はまずこの第1アパーチャを用いておこなう。次に第1静電レンズにより集束される。通常はその下流の質量分離器の第2ア

パーチャに焦点を合わせる。ビーム電流の微調整は、このときの焦点を第2アパーチャ位置よりずらし、第2アパーチャを透過する電流を変化させることによりおこなう。第1静電レンズより上流は、下流に対してXY方向の位置および軸の傾きを機械的に調整することができる。また、第1静電レンズの出口には光軸補正電極があり、通常はこちらを光軸の調整に用いる。

次に質量分離器により、引き出された様々なイオン種のうち、必要な1種類のイオン種のみを分離する。質量分離器はE×B型と呼ばれるものを採用した。この質量分離器は、電界と磁界を互いに垂直方向にかけ、目的とするイオン種のみが電界から受ける力と磁界から受ける力が打ち消しあい直進するように電界か磁界の強度を調節する。他のイオン種は直進条件からはずれるために中心軸より離れていき、アパーチャによりこれらを取り除くことにより質量分離をおこなう。磁極長電極長とも40 mm、第2アパーチャまでの距離は100 mmである。電界の分布と磁界の分布が厳密に一致するように、有限要素法を用いて電磁界分布を評価しながら設計をおこなっている。第2アパーチャには、第1アパーチャと同様20~200 μm のアパーチャが数種類取り付けられており、交換できる。通常は50 μm のアパーチャを使用する。50 μm のアパーチャを使用するときの質量分解能はおおよそ質量の1/60程度である。質量分離器と第2アパーチャの間に、ブランキングのための電極がある。

次にビームは、2連8極偏向電極により偏向される。8極(オクタポールとも呼ばれる)よりなる偏向電極は、平行平板型偏向電極と比較して、一般的に光学特性が優れている(幾何収差が小さい)。著者等は、これを2重に配置した。第一偏向電極によりビームはまずある方向に偏向される。次に第2偏向電極により、第2静電レンズの中心を常に通過するよう反対方向に偏向される。このような偏向をおこなうことにより、第2静電レンズが偏向に及ぼす影響を最小になるようにすると同時に、偏向電極の幾何収差の影響をも最小にしている。第1偏向電極の電極長さは50 mm、第2偏向電極の電極長さは100 mmである。第1偏向電極と第2偏向電極には、位相を180度回転させて、同じ8個の偏向電位を供給する。走査範囲は、第2静電レンズとターゲット間の減速場により影響を受ける。減速時における走査範囲は、おおよそ600 μm 四方である。イオンビームは偏向電極を通り抜けた後、第2静電レンズにより集束され、最後に第2静電レンズとターゲット間の減速場により、加速電位とターゲットに印加された減速電位の差分に対応する最終エネルギー0~20 keV(1価イオン)まで減速される。

XYZステージはXY方向に100 mm、Z方向に10 mm(減速長 $L=4\sim14$ mm)動く。XYの動きはレーザー測長器によって0.01 μm の精度で読みとることが

できる。XYは0.1 μm の単位で送ることが可能で、広範囲の描画に用いることができる。XYZステージの上部には電氣的に絶縁された基板ホルダーがおかれ、ここに減速電位が供給される。基板ホルダーには4インチまでの基板を装着することができる。ステージは 10^{-7} Paの桁の超高真空中での使用をめざしたので、部品の選択、表面の処理には特に注意を払ってある。

ステージ上の試料の観察のために、光学顕微鏡と走査イオン顕微鏡の検出器が組み込まれている。走査イオン顕微鏡観察のために2次電子検出をおこなう電子増倍管がステージの横に取り付けられており、偏向電極の位置信号をオシロスコープのXY信号に、電子増倍管の出力を強度信号に入力することにより、走査イオン顕微鏡像が得られる。また、第2静電レンズにはイオン光学系と同軸に反射対物レンズ型の光学顕微鏡（倍率300倍）が組み込まれている。これらの顕微鏡により、試料の観察と位置合わせをおこなう。走査イオン顕微鏡は高倍率であるが、試料に対してイオンビームを照射するためにスパッタリングによる損傷あるいはイオン注入といった効果が生じてしまう。また、2次電子に対して減速電場は強い閉じこめ効果を持つので、減速電位を印加中は試料の観測が不可能である。こういったことをさけ、損傷なしに減速中の試料を観察するために、光学顕微鏡が低倍率ではあるが有用である。蒸着中に試料を観察することが可能である。光学顕微鏡にはCCDカメラが取り付けられており、通常はモニターテレビに映った画像により試料の観察をおこなう。

真空系は3台のイオンポンプ、2台のターボ分子ポンプおよび2台のロータリーポンプで構成されている。鏡筒は 140 l/s の2台のイオンポンプにより、プロセスチェンバーは 500 l/s のイオンポンプと 550 l/s のターボ分子ポンプ（もともと中真空領域で用いるために取り付けたものであり、高真空領域では停止させる予定であったが、振動の影響がないことがわかったため、常時イオンポンプと並列で使用する事が多い）により引く。真空度もビーム電流密度と同様、成膜した薄膜の膜質を決定する重要な要因である。 10^{-7} Paの桁に入ることを目標として設計製作したが、運転当初よりその目標は達成された。この論文で報告する測定結果の多くは、 $2\sim7\times10^{-7}$ Pa程度の運転中の真空度の中で得られたものである。運転開始より3年程度経過した後、 10^{-8} Paの桁に到達するようになっている。輸送チェンバーは 330 l/s のターボ分子ポンプで引く。輸送チェンバー内にはウエハ搬送用ロボットがあり、1時間程度の所要時間で試料の交換をおこなうことができる。

2-5. 低エネルギービームの特性

2-5-1. ビーム径、ビーム電流密度

以上述べてきた低エネルギー集束イオンビーム装置を用いて、低エネルギーの集束イオンビームを基板上に走査し、蒸着した金属パターンの形状観察により減速ビーム径の評価をおこなった^{5~7)}。金属パターンの形状観察には光学顕微鏡、走査電子顕微鏡および原子間力顕微鏡を用いた。計測するビーム径には、真のビーム径のほか、鏡筒とステージの機械的な振動、偏向電位のリップル、アスペクト比の大きなパターンの成膜の場合にマイグレーションおよび成膜パターン自身が電界に与える影響によるパターン幅のひろがりなどが含まれる。

Au⁺ビームの場合、レンズ系の光軸調整を充分おこなった後、30~200 eVのエネルギーにおいて得られるビーム径は、ビーム電流40 pAから10 nAに対して半値幅で0.4~7 μm であった。その間のビーム電流密度はほぼ一定で半値幅の範囲において 300 A/m^2 (30 mA/cm^2)である。この電流密度は、入射したイオンがすべて成膜すると仮定すると、~30 nm/sの蒸着速度に対応する。ビーム電流値をそれ以上小さくしても、最小ビーム径は0.35 μm 程度が限度でそれ以下にはならず、ビーム電流密度が急速に低下する。また、10 nAよりもビーム電流値を増やしてもビーム電流密度は急速に低下する。この傾向は、図2-9で示した電流密度とビーム電流の関係と定性的に良く一致している。したがって、ビーム電流密度が一定値をとる40 pAから10 nAにおいてはビーム径は色収差によって決まっており、10 nA以上では球面収差の項、40 pA以下では線源径と倍率の項により決まっているものと思われる。しかし、定量的には図2-9におけるエネルギー幅30 eVの計算結果と比べて1/4程度である。最小ビーム径も計算値と比べ2.5倍程度である。これは、計算においておこなった条件の設定および仮定のうちAu⁺ビームに関して不適当であったものがあることを示しているが、詳細は後に議論する。

図2-12は、ビーム電流値が40 pA、エネルギーが54 eVのAu⁺ビームを用いて $100\text{ }\mu\text{m/s}$ の走査速度で600回繰り返しSi基板上に走査して作製した、集束イオンビーム直接蒸着法の頭文字(FIBDD)を走査電子顕微鏡観察した像である。線幅として0.5 μm 程度であることがわかる。しかし、走査電子顕微鏡像は表面原子に敏感なので、線幅としては通常ビーム径を表現するときに用いられる半値幅よりも大きいもの

と思われる。同じくビーム電流値40 pA、エネルギー32 eVのAu⁺ビームを用いて作製したラインアンドスペースのパターンを原子間力顕微鏡で観察した例の鳥瞰図を図2-13に、同じ試料の断面図を図2-14に示す。ガウス分布に近いビーム分布を反映していると思われる断面形状を持ち、半値幅が0.4~0.45 μm程度であることがわかる。厚みは、30 nm弱である。厚みを線幅に対して無視できない程度に（アスペクト比を大きく）すると、断面形状は、三角形に近いものとなる。例として、図2-15に、ビーム電流10 nA、エネルギー104 eVのAu⁺ビームを用いてSi基板上に作製した線状パターンのSEM像を示す。0.6 μm程度の段差に交差して蒸着している。段差の両側数μmは20 keVのAu⁺イオンで短時間スパッタエッチングしてあり、断面形状が観察しやすくなっている。スパッタエッチングされていない領域では、蒸着時にスパッタされた金原子の再付着とおもわれる層が線パターンの両側に広がっている。また、ビームを走査せず、一点上で成膜すると、円錐状のパターンが得られる。例として、図2-16に、ビーム電流10 nA、エネルギー32 eVのAu⁺ビームを用いて作製した円錐状パターンの走査電子顕微鏡像を示す。

Cu⁺についても、同様な傾向が得られているが、数10 nm以下の薄い成膜の場合、基板原子と反応してしまい、島状に再結晶するため、最小ビーム径の評価はできなかった。



図2-12. 54 eVのAu⁺ビームによる直接蒸着例（走査電子顕微鏡像）

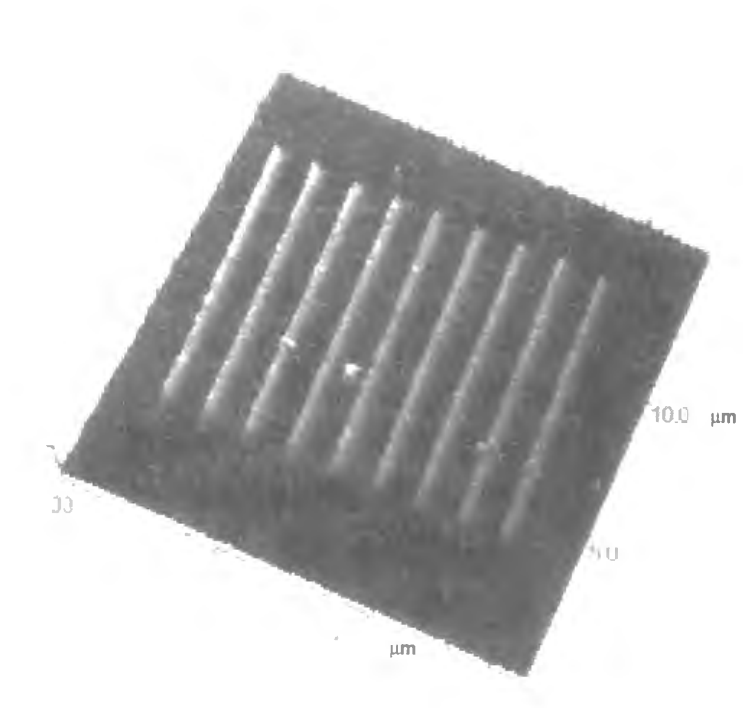


図2-13. 32 eVのAu⁺ビームによる直接蒸着例（原子間力顕微鏡像）

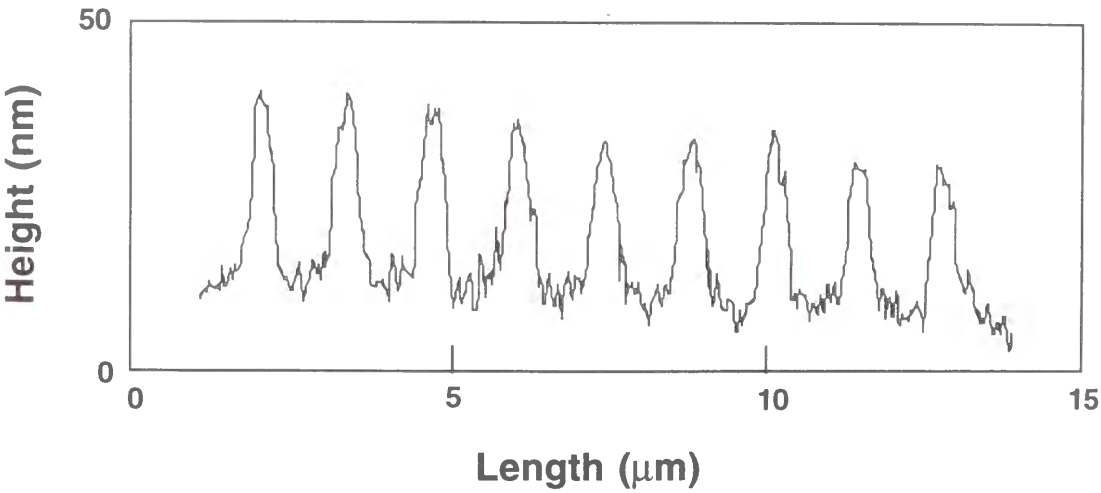


図2-14. 32 eVのAu⁺ビームによる直接蒸着例（原子間力顕微鏡断面図）



図2-15. 104 eVの大電流Au⁺ビームによる直接蒸着例（走査電子顕微鏡像）

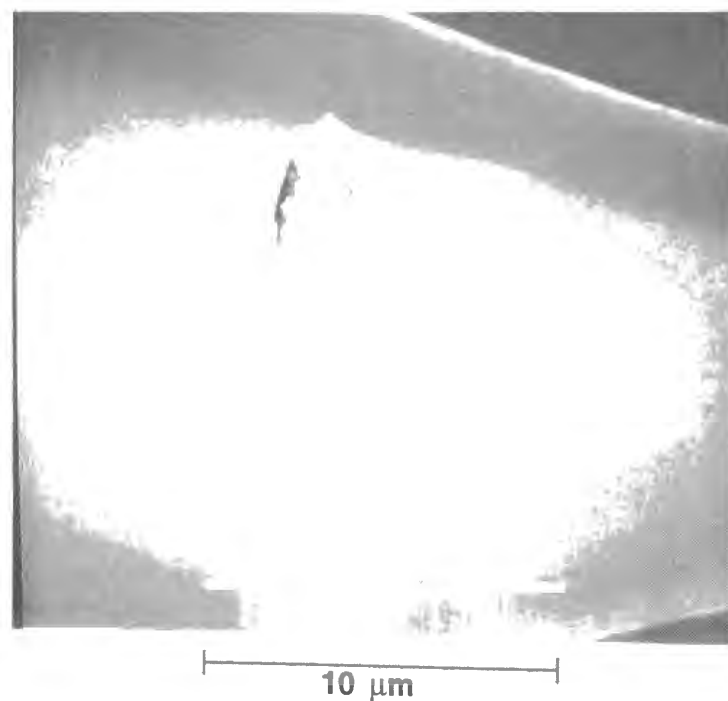


図2-16. 32 eVの大電流Au⁺ビームによるポイント蒸着例（走査電子顕微鏡像）

Au⁺の非減速ビーム（20 keV）については、小電流において線状にスパッタエッチングした溝幅を観察した結果、その幅は $\sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度であった。ビーム径もほぼこの程度であろうと思われる。なお、同じイオン源から引き出されたCu⁺の非減速ビームによる溝幅（ビーム径）は $\sim 0.14 \mu\text{m}$ 程度であった。

2-5-2. ビーム位置

前述したように、2重偏向電極を第2静電レンズの上流に配置することにより、レンズ電位によりビーム位置が影響されることはないが、減速場は偏向電極の走査範囲に影響を与える。すなわち、減速時には同じ偏向電位に対して偏向する距離が長くなる。たとえば減速長 $L = 10 \text{ mm}$ のとき、実測で50 eVにおける偏向距離は20 keV（非減速時）の場合のおよそ1.9倍となっている。

また、減速場は第2静電レンズの外周とターゲット基板間に生じるが、これらの平行性が良くないとき、減速時と非減速時における位置ずれが生じる。たいていの場合には非減速ビームを用いた走査イオン顕微鏡による位置確認のみで、減速ビームの位置合わせをするのは無理であり、一度位置合わせのために試験的に蒸着してその位置を光学顕微鏡か走査イオン顕微鏡により確認し、その位置ずれを補正しながら蒸着する必要がある。また、試料自体が平坦でない場合にも減速電場の乱れによる位置ずれが生じる。しかし、それらも偏向位置を補正することによりパターンニング可能である。逆に非平面上への蒸着も位置補正がきく範囲であるかぎり可能である。

合金イオン源の組成の範囲で、イオン種の切り替えが質量分離器のみの設定でおこなえ、それ以上の調整が不要なことは前述したが、ビーム位置に関してもイオン種を変更しても変わらない。したがって、パターン化された積層薄膜を成膜することが可能である。たとえば、後に第5章において詳細は述べるが、Co-Cu-Au-Nbイオン源から得られるCu⁺とCo²⁺ビームによりCo/Cu磁気多層膜を作製し、巨大磁気抵抗効果の発現を確認している。

2-5-3. 実測結果と計算結果との比較と考察

図2-17に減速したAu⁺ビームの実測値と計算結果の比較を示す。定性的には、両者はよく一致している。すなわち低電流領域でビーム径一定、中間電流領域でビーム電流密度一定、大電流領域でビーム電流密度が急激に減少する減速ビームの実測結果の傾向

は、計算結果とよく一致している。しかし、Au⁺ビームにおける測定したビーム径の絶対値は計算結果と幾分の開きがある。低電流領域における50 eVビームの最小ビーム径0.35 μmは計算結果の2.5倍である。また、中電流領域における電流密度もAu⁺ビームのエネルギー幅を30 eV程度と考えても計算結果の1/4となっている。このような計算結果と実測結果の差を生じさせた原因について、議論をおこなう。

低電流領域においては、ビーム電流値、あるいはビームの半角によらずビーム径が一定値をとることから、式(2-7)に示されている最初の項、すなわち線源径と倍率により決まる項によりビーム径が決定されているものと考えられる。その他、ビーム径の観察の精度を落とす様々な項目のうち、ビーム電流値に依存しない項目、すなわち機械的な振動、偏向電位のリップルの影響、蒸着パターン自体の電界に対する影響、成膜時のイオンのマイグレーションの影響などが可能性としてあり得る。しかし、機械的な振動はエネルギー、イオン種にかかわらずビーム径に常に一定の影響を与えるものであるが、減速ビームと非減速ビームで2倍程度のビーム径の差が生じている事実と矛盾するために、可能性としては除外することができる。蒸着パターン自体の電界に対する影響、およびマイグレーションの影響は、アスペクト比の大きなパターン（例えば図2-15）を想定しているが、アスペクト比が充分小さな領域における実測値なので、これについても可能性としては除外できる。偏向電位のリップルの影響は減速ビーム径と非減速ビーム径の比を説明できるため、可能性として充分あり得る。そこで、直接偏向電位（駆動回路の増幅器出力）を実測した結果、その影響は非減速ビームに対して0.08 μm、減速ビームに対して0.16 μmの影響を与え得るものであった。しかしこの影響はイオン種による差は生じないため、Au⁺とCu⁺の非減速ビーム径の差は説明できない。したがって、ビーム径にある程度の効果は与えているものと考えられるが、決定的な要因とはなっていないと思われる。したがって、測定値と計算値の差を説明できるものは、計算における設定、仮定に現実を反映していないことがあるのではないかとこの点にしばられてくる。倍率は、レンズ系の幾何的な配置により決定されるものであり、不確定な結果を生じさせる可能性は小さい。その結果、最後まで残る可能性は、実効的な線源径の仮定(50 nm)が妥当であるかどうかである。小電流運転におけるGaイオン源の線源径については40~50 μmという報告があるが^{10, 13)}、金を主成分としたイオン源の実効的な線源径に関する報告値はない。一般的に液体金属イオン源において、軽いイオンの方がエネルギー幅が小さいことが観測されており、その理由が引き出し直後の空間電荷効果により説明されている。それと全く同じ理由により、重いイオンの実効的な線源径が大きくなるであろうことは容易に推定できる。引き出し条件、質量とも極端な例ではあるが、金の液体金属イオ

ン源から大電流ビーム引き出しにより、クラスターイオンを発生させた実験があり、実効的な線源径として8 μmが報告されている¹⁴⁾。この報告は、上記の推定が充分あり得るものであることを示している。したがって、Au⁺イオンの場合には線源径が計算において仮定した50 nmよりも大きく、計算結果と実測結果の差の主な原因となっている可能性が大きい。もし、最小ビーム径が線源径により決定されていると仮定すると、およそ0.13 μm程度のとき、減速ビーム、非減速ビームの実測値をほぼ再現する計算結果が得られる。以上の議論より、Au⁺ビームの最小ビーム径は、線源径により決定されており、線源径は0.13 μmであると推測している。

中電流領域においては、ビーム電流密度がほぼ一定値をとることから色収差によってビーム径が決定されていることは明らかである。しかし、図2-5のエネルギー幅10 eVの計算値は実測値の30倍程度、エネルギー幅をたとえ30 eV（Au⁺ビームにおける著者等の実測値である）としても、なお実測値の4倍程度であり、なお有意な差が存在する。イオン源引き出し時の角電流密度を20 μA/srと仮定しているが、合金イオン源の場合、イオン種の成分比に比例して角電流密度を分配する必要があるものと思われる。使用したNb-Au-Cuイオン源について、Au⁺ビームの角電流密度を実測した結果、およそ10 μA/srという結果が得られた。この値を用いて計算をおこなうと、計算結果として得られるビーム電流密度は実測値の2倍程度、すなわちビーム径に関しては実測値の1.4倍程度が再現できる。色収差の評価は、計算手法自体の信頼性がこの程度であり、むしろ良い一致が得られたのではないかと考えている。

もし、線源径に0.13 μm、エネルギー幅に30 eV、角電流密度に10 μA/srを用いて計算をおこなうならば、実測結果として得られているAu⁺ビームの特性をほぼ（中電流領域においてビーム径で1.4倍程度の誤差は生じるが）再現することができる。図2-18は、このようにして計算したエネルギー50 eVのときのビーム電流とビーム径の関係および線源径と倍率、色収差、および球面収差の寄与を示す。図2-19は、エネルギー50 eVにおけるビーム電流値とビーム電流密度の関係を示す。

エネルギー幅30 eVと角電流密度10 μA/srに関しては、実測に基づいた値を代入しているので疑問の余地はなく、線源径のみ0.13 μmであると仮定すれば実測値が再現できるという結果を得たわけであるが、これはむしろ、このような評価手法により、Au⁺ビームの線源径が実測できたと言うべきであろう。また、著者のおこなった光学系の評価手法が、設計の手法としてかなり現実に近い結果を与える確度の高い手法であることが確認されたということができよう。

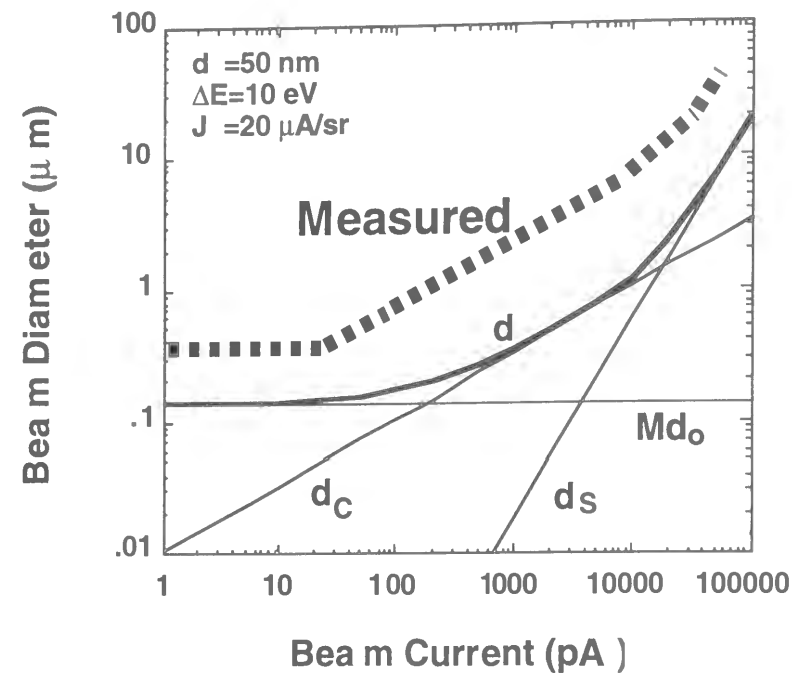


図2-17. 減速したAu⁺ビーム実測値と計算結果の比較

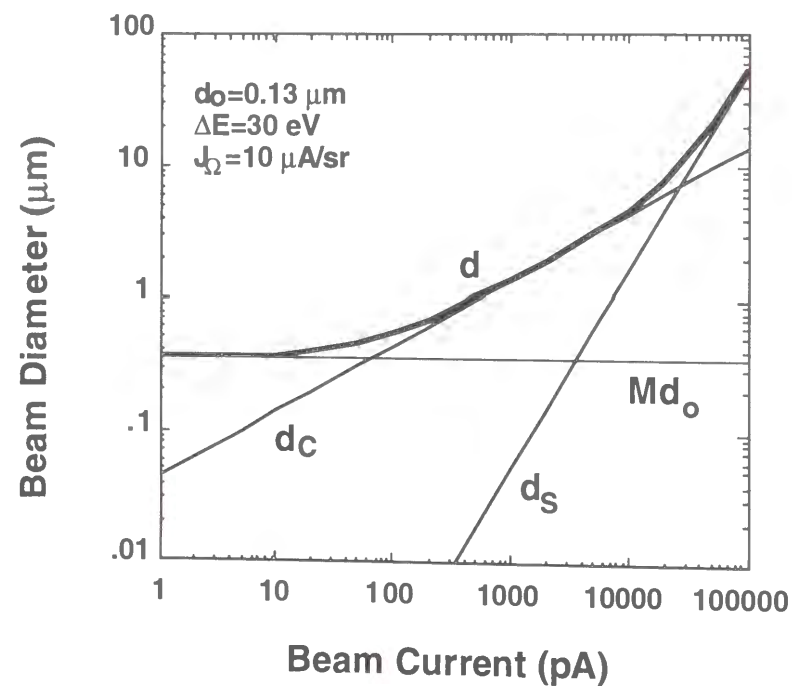


図2-18. 50 eVビームの電流値とビーム径の関係 (Au⁺ビームにおける実測値を再現する計算結果)

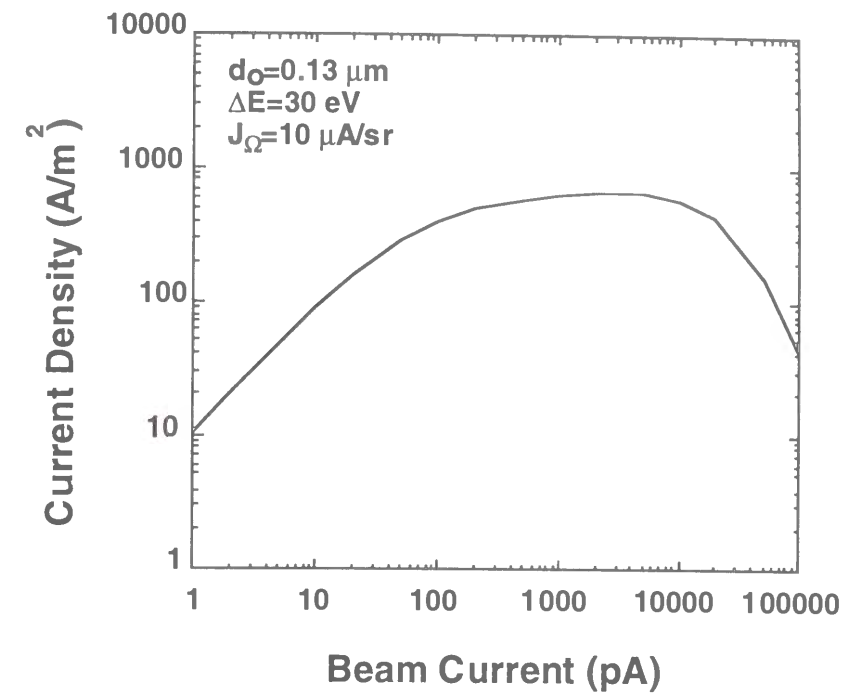


図2-19. 50 eVビームの電流値とビーム電流密度の関係 (Au⁺ビームにおける実測値をほぼ再現する計算結果)

2-6. 光学特性の改良に関する考察

以上述べてきたように、開発した光学系評価手法により実測値をほぼ再現でき、評価手法としての確度を確認することができたので、同じ手法を用いて、より微細な蒸着ビーム、より電流密度の大きな蒸着ビームを得るための指針を得ることを試みる。まず、ビーム径0.1 μm以下の微細ビームの可能性について議論する。もし現状のビーム径が線源径により決定されているならば、もっと線源径自体が小さくなるような、軽い金属イオン（たとえばAl⁺）を用いることが一つの手段である。しかし、実効的な線源径で50 nmが得られたとしても現光学系の倍率では予想ビーム径は0.14 μmであり、光学系の倍率をさらに小さくする必要がある。設計の変更なしに倍率を小さくする方法には2通りある。図2-5においてLであらわされている減速長を短くする方法と、第1静電レンズの設定を変え基準軌道を変更する方法である。

まず、減速長を短縮する方法について述べる。減速長の短縮は、焦点面でのビーム半角の増大に寄与するため、倍率が小さくなることに対応する。図2-20は減速長Lが2～

12 mmのときのビーム電流値とビーム径の関係を示す。減速長が短いほどビーム径は小さくなる傾向が示されている。減速長が短くなると色収差、球面収差とも小さくなるが、特に倍率が小さくなるために低電流領域におけるビーム径が小さくなる。たとえば減速長が10 mmの時の倍率は2.71となるのに対して減速長が4 mmのとき、減速時の倍率は1.65になる。このようにすればAu⁺に対しても1 pAの電流で0.2 μm程度の蒸着ビーム径を見込むことができ、線源径が60 nmのビームに対して0.1 μmのビーム径を見込むことができる。しかし、減速長を短くすることは放電の危険性を増すために、6 mm程度が実用的な限度となっている。

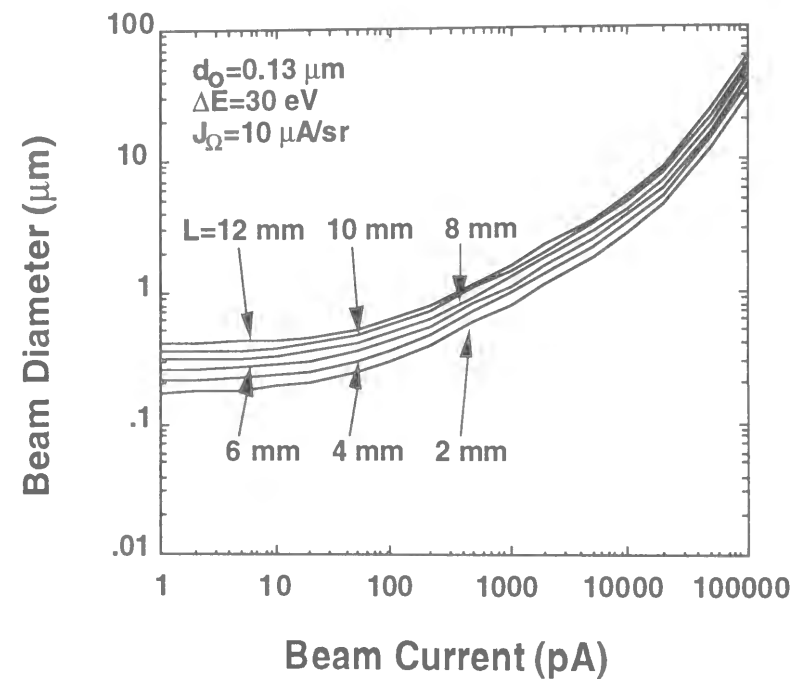


図2-20. 減速長が2～12 mmにおける50 eVのAu⁺ビームのビーム電流とビーム径の関係を予想する計算結果

次に第1静電レンズの設定を変え基準軌道を変更する方法について考察する。これまでに紹介した計算結果はすべて第1静電レンズと第2静電レンズとの中間点で基準軌道が中心軸と交差する条件、つまり第1静電レンズ位置における基準軌道の半径と第2静電レンズ位置における基準軌道の半径が同じ条件 ($V_{L1} = 12.92$ kV) における結果であった。第2静電レンズ位置における基準軌道半径が大きくなるように第1静電レンズの電位をさらに大きくとれば、焦点面におけるビーム半角は大きくなり、倍率は小さくなる。また、第1静電レンズと第2静電レンズ間で基準軌道が中心軸と平行になる条件より

も第1静電レンズの電位を小さくするときも、第2静電レンズ位置における基準軌道半径は大きくなり、倍率は小さくなる。図2-21はエネルギー50 eVにおける第1静電レンズの電位とAu⁺ビーム径の関係をビーム電流1 pA～10 nAについて示す。第1静電レンズの電位が12.85 kVで特異的にビーム径が大きくなりその両側で極小点を持つ。12.85 kVは、第1静電レンズの焦点位置が第2静電レンズ位置にくる電位であるので、第2静電レンズが有効に働かないために、このような特異点が生じる。この点より低電位側の極小点は、第1静電レンズと第2静電レンズ間で、基準軌道が中心軸に対してほぼ並行になる場合であり、高電位側の極小点は第1静電レンズと第2静電レンズのほぼ中間位置で基準軌道が中心軸と交差する条件である。図2-22は、電流値10 pAにおける第1レンズ電位とAu⁺ビーム電流の関係を線源径と倍率の項、色収差の項、および球面収差の項について示す。12.6～13.1 kVにおいて、ビーム径が線源径と倍率の項により決定される他は、色収差の項により決定されている。ビーム径の極小値は、線源径と倍率の項と色収差の項が交差するあたりに存在する。これらの計算結果を参照する限りでは、ビーム電流値10 pAのAu⁺ビームにおいて0.2 μm、1 pAであれば0.1 μmの減速ビーム径が可能である。しかし、実現するためにはいくつかの実的な障害が存在する。まず、第1アパーチャの径が連続的に変えられるわけではないために、任意のビーム電流値において任意の第1静電レンズ電位を設定することはできないということがある。次に、ビーム電流値をしぼればしぼるほど、光学系部品の軸合わせに要求される精度は厳しくなり、環境、装置の安定性、従事者の熟練度等に依存する実的な限度が生じる。また、ビーム電流値のしぼりこみはビーム電流密度の低下をもたらすために、蒸着ビームの観察が困難になる。集束イオンビーム直接蒸着法においてビーム電流密度の低下は、蒸着に要する時間の点においても成膜した薄膜の膜質においても不利な条件となるため、直接蒸着法に用いるビームとしても実用上の限度が生じる。

著者の装置においては、偏向電位のリップルの低減がさらに細いビーム径を得る場合には必要である。また、運転中における微細な蒸着パターンの観測には、非減速ビームによる走査イオン顕微鏡像を用いているが、イオン種を変えない限り非減速ビーム径と減速ビーム径の差が2倍程度しかないために精度の良い観察が困難である。これには、観察用の走査電子顕微鏡を同じチェンバーに組み込む等の対策が必要であろう。しかし、原理的にはAu⁺においても0.1 μmよりも小さなビーム径を得ることは可能であり、さらにエネルギー幅、線源径の小さなイオン種を用いることにより、より容易に0.1 μm以下の微小ビーム径を得ることが可能であろうと推測される。

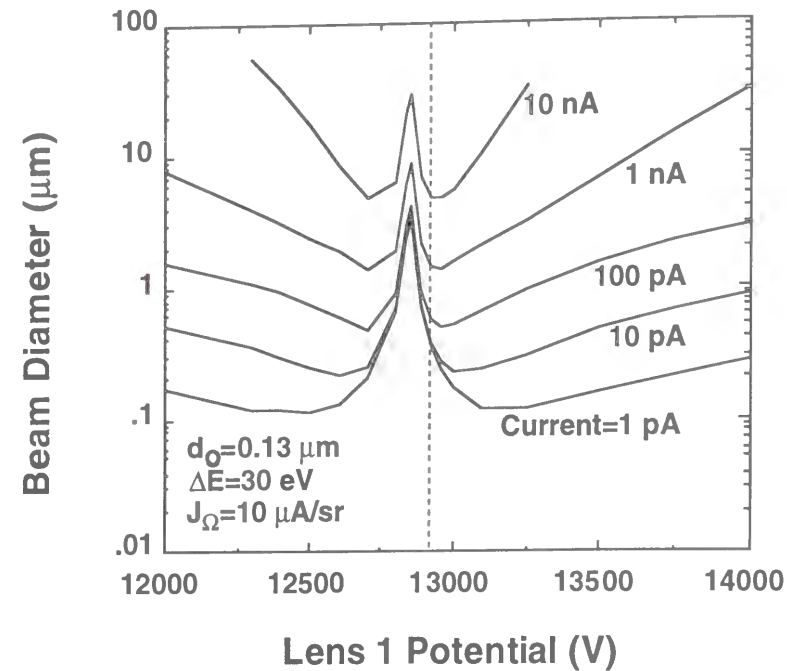


図 2-21. ビーム電流が1 pA~10 nAにおける50 eVのAu⁺ビームにおける第1レンズ電位とビーム径の関係を予想する計算結果
(点線はこれまでの計算に用いた $V_{L1}=12.92$ kVを示す)

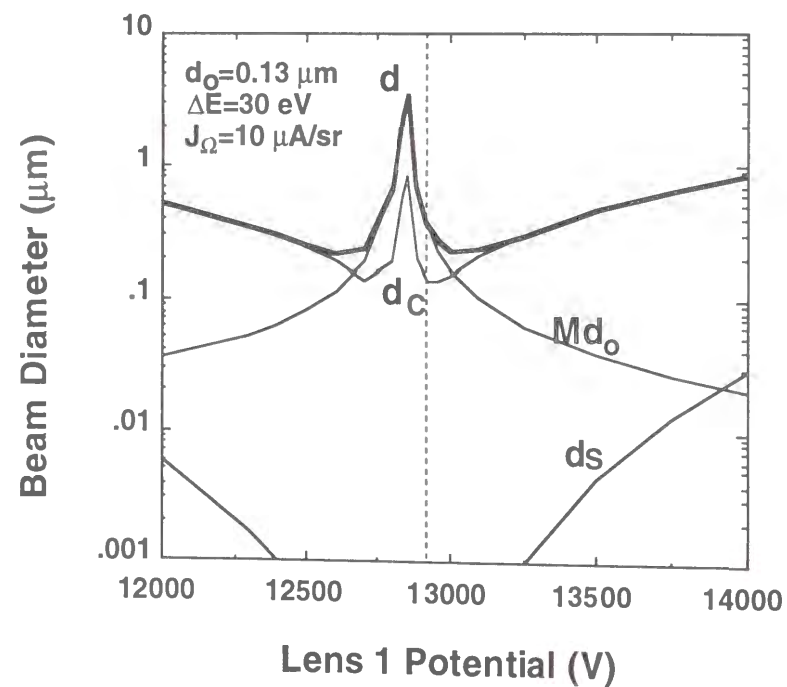


図 2-22. ビーム電流が10 pAにおける50 eVのAu⁺ビームにおける第1レンズ電位とビーム径3成分の関係を予想する計算結果
(点線はこれまでの計算に用いた $V_{L1}=12.92$ kVを示す)

色収差によりビーム径が決定される中電流領域において電流密度を上げることは直接蒸着にとって蒸着速度の改善、膜質の向上に大きな意味を持つ。色収差の項を最小に押さえるための手段には、イオン源においてエネルギー幅の小さなビームを引き出す（エネルギー幅の小さなイオン種を用いる）ことと、光学系の改善をおこなう、つまり色収差係数の小さな光学系を設計することがある。イオン源に関しては、より軽いイオンビームを利用することによりエネルギー幅は改善されるであろう。その効果は、図2-9および式(2-15)において示されているように、エネルギー幅の逆2乗でビーム電流密度は増大する。したがって、エネルギー幅の小さなイオン種の利用が最も効果的である。また、合金イオン源においては、目的とするイオン種の成分比を大きくする、つまり角電流密度を大きくすることも重要な項目である。式(2-15)に示されているように、ビーム電流密度は角電流密度に比例する。

光学系の改善は、上述したイオン源に関する改善と比較すると、その効果はあまり大きいとは言えないが、色収差係数を小さくするには、いくつか手段が考えられる。減速長を短くすることが、その一つである。たとえば、図2-20で示した結果のうち、減速長が4 mmと10 mmを比較するとき、4 mmにおける色収差係数は10 mmのおよそ0.4倍である。式(2-15)によれば、色収差係数はビーム電流密度に逆2乗で寄与するため、6.3倍になることが期待される。しかし、倍率の項も2乗でビーム電流密度に寄与し、こちらは減速長4 mmは10 mmの場合と比べて0.6倍となるため、それを計算に入れると結局ビーム電流密度としては約2倍程度になる。

そのほか加速電位を上げることによっても、色収差の項は改善される。たとえば減速長10 mmにおいて、加速電位を20 kVから30 kVに変更し、ほぼ同様な基準軌道を描かせると、色収差係数は0.45倍になる。ただし倍率も0.75倍となり、ビーム電流密度としては2.8倍になるという結果が得られる。その他、レンズ系の形状、配置等をさらに最適化することなどが考えられる。

電流領域によらず、イオン源の改善が最後の問題として残されている。いかに線源径が小さく、エネルギー幅が小さく、安定で長寿命のイオン源を開発するか、低エネルギー集束イオンビームおよび集束イオンビーム直接蒸着法の今後の性能向上のかなりの部分は依存しているものと考えられる。

2-7. 結言

集束イオンビーム直接蒸着法を実現するために、低エネルギー集束イオンビーム装置の設計、製作をおこなった。設計に先立ち、光学系評価のためのシミュレーション手法を確立した。静電レンズの倍率、球面収差、および色収差を評価し、ビーム径を予測する手法である。この手法を用いて、低エネルギー集束イオンビームにとって最適なレンズ系を探索した。その結果得られたレンズ系は、計算上は50 eVビームに対して0.1 μm にせまるビーム径が得られるものであった。この計算結果に基づき、2個の静電レンズ、減速電界、質量分離器、偏向電極、XYZステージ等から構成される、低エネルギー集束イオンビーム装置を設計、製作しその評価をおこなった。

この装置により得られたビームは、30~200 eVのAu⁺ビームに対して、低電流領域において最小ビーム径~0.35 μm 、ビーム電流値40 pA~10 nAに対してビーム径0.4~7 μm 、この領域においてビーム電流密度~300 A/m² (~30 mA/cm²)であった。この結果は定性的には、低電流領域においてはビーム径は線源径と倍率によって決まり、中電流量域においてはビーム径は色収差により決定されるという計算結果と良く一致するが、定量的にはいくらかの差が存在する。しかし、この差は計算上でおこなった設定、仮定に現実に即していない部分があり、そのために生じたものと思われる。それらの補正をおこなうと、実測値をほぼ再現することができた。そこで、さらにビームの性能を向上させる可能性について、計算に基づき考察をおこなった。

このように、集束イオンビーム直接蒸着法を実証することのできる1 μm 以下のビーム径を持つ低エネルギー集束イオンビームをつくりだすことに成功した。

第2章の参考文献

- 1) D.H.Narum and R.F.W.Pease : "A variable energy focused ion beam system for in situ microfabrication", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 966.
- 2) D.H.Narum and R.F.W.Pease : "Applications of a variable energy focused ion beam system", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 2115.
- 3) H.Kasahara, H.Sawaragi, R.Aihara, K.Gamo, S.Namba and M.H.Shearer : "A 0-30 keV low-energy focused ion beam system", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 974.
- 4) E.Munro : "A set of computer programs for calculating the properties of electron lenses", Cambridge University Engineering Department Report CUBD/B-ELECT/TR 45 (1975).
- 5) M.Ueda, S.Nagamachi, Y.Yamakage, H.Maruno and J.Ishikawa : "Low-energy focused ion-beam system for direct deposition", SPIE 2522 (1995) 397.
- 6) S.Nagamachi, Y.Yamakage, M.Ueda, H.Maruno and J.Ishikawa : "Focused ion-beam direct deposition of metal thin film", Rev.Sci.Instrum. 67 (1996) 2351.
- 7) S.Nagamachi, M.Ueda, Y.Yamakage, H.Maruno and J.Ishikawa : "Optical properties of low energy focused ion beam apparatus for direct deposition", Rev.Sci.Instrum. 68 (1997) 2331.
- 8) E.Munro, J.Oroff, R.Rutherford and J.Wallmark : "High-resolution, low-energy beams by means of mirror optics", J.Vac.Sci.Technol. B6 (1988) 1971.
- 9) D.H.Narum and R.F.W.Pease : "New techniques for modeling focused ion beams", J.Vac.Sci.Technol. B4 (1986) 154.
- 10) L.W.Swanson : "Liquid metal ion sources: mechanism and applications", Nucl.Instrum.Methods 218 (1983) 347.
- 11) L.W.Swanson, G.A.Schwind, and A.E.Bell : "Measurement of the energy distribution of a gallium liquid metal ion source", J.Appl.Phys. 51 (1980) 3453.
- 12) J.Ishikawa and T.Takagi : "Impregnated-electrode-type liquid metal ion source", J.Appl.Phys. 56 (1984) 3050.
- 13) M.Komuro, T.Kanayama, H.Hiroshima, and H.Tanoue : "Measurement of virtual crossover in liquid gallium ion source", Appl.Phys.Lett. 42 (1983) 908.
- 14) C.D'Cruz, K.Pourraei, and A.Wagner : "Ion cluster emission and deposition from liquid gold ion sources", J.Appl.Phys. 58 (1985) 2724.

第3章 直接蒸着用液体金属イオン源

3-1. 緒言

前章において、集束イオンビーム直接蒸着法を実現するための最大の技術的課題であった、低エネルギー集束イオンビーム装置について述べた。本章では、実現のためのもうひとつの技術的課題である直接蒸着用液体金属イオン源について述べる。

液体に高電界を印加するとき、液体がスプレー状にほとばしる現象は、かなり古くから（1700年代より）知られていたようである。当初は、この現象は水、油等絶縁物に限られた現象だと思われていたようであるが、1960年代に入って、この現象を真空中における推進機構（イオンロケット）として研究している過程で、金属を用いたときに金属イオンが発生することが確認され¹⁾、金属イオン源として利用できることが明らかにされた^{2~4)}。1975年には、Krohn等がGaの液体金属イオン源を評価して、実効的な線源径が小さく、輝度が非常に大きいという特異的な性質を明らかにし、微細ビームを得るには最適なイオン源であることを示した⁵⁾。Krohn等に引き続き、Ga^{7、8)}の他、Cs⁶⁾、Bi⁸⁾、Au⁹⁾等の単体イオン源が試みられた。このうち、Gaイオン源は、低融点であるために運転温度が低くできること、エネルギー幅や実効的な線源径が比較的小さいこと、イオン源の構成材料であるタングステンとなじみが良いこと、およびイオン源としての安定性に優れるといった理由により、実用的なイオン源としてその後広く利用されるようになった。

1979年にSeliger等がGa液体金属イオン源を用いた集束イオンビームの報告¹⁰⁾をし、集束イオンビーム技術が認知されるようになると、イオン源の開発も急展開することになる。集束イオンビーム技術でまず実用化をめざした研究が始まったのは、集束イオンビーム露光、およびマスクレスイオン注入であった。イオン注入において用いるイオン種は、Siに対してはp型不純物源であるB、n型不純物源であるPおよびAsでありGaAsに対してはp型不純物源であるBe、n型不純物源であるSiの各イオンである。イオンビーム露光においては軽い元素の方が物質中での飛程が大きいため、Be、Siのイオンが多く用いられる。これらの元素は、単体では融点が高い（B、Be、Si）、高温でタングステンに対して反応性が強い（B、Be、Si）、蒸気圧が高い（P、As、Be）といった理由のためイオン源を構成することが困難である。そこで、合金化することにより融点を下げ、タングステンに対する反応性を緩和し、運転温度にお

ける蒸気圧を下げる試みがおこなわれてきた。特に共晶型合金の利用は大幅に融点を下げることが可能であるため、合金イオン源開発の主要な技術として用いられてきた。現在までに報告されている具体的な例を以下に示す。

Siに対する不純物源として、Bイオン源に用いられる合金例としては、B-Pt-Au-Ge¹¹⁾、B-Ni-Pt^{12、13)}、Pt-B¹³⁾、Pd-Ni-B¹³⁾、Ni-B¹⁴⁾等が報告されている。Pイオン源としては、Cu-P¹⁵⁾、Pt-P-Sb¹⁶⁾、Asイオン源としてPd-As¹⁷⁾等が報告されている。また、BとPあるいはAsを同時に含む合金を原料とし、同じイオン源でp型不純物源とn型不純物源を発生させ、質量分離器により切り替えて使用できるものが開発された。そのような合金例として、Pd-Ni-B-As¹³⁾、Pd-As-B¹⁷⁾、Pd-As-B-P¹⁷⁾、Ni-As-B¹⁸⁾が報告されている。GaAsに対する不純物源、イオンビーム露光用のイオン源として、p型不純物源であるBeとn型不純物源であるSiを同時に含む合金であるAu-Si-Be^{19、20)}を用いたイオン源が報告されている。

液体金属イオン源に要求される主な性能として、次のようなものがある。

- ①イオンビームの安定性（電流値、放出点の位置）が良いこと。
- ②イオンビームの再現性が良いこと。
- ③イオン源の寿命が100時間以上であること。
- ④エネルギー幅が小さいこと。
- ⑤目的とするイオン種の角電流密度が大きいこと。
- ⑥実効的な線源径が小さいこと。

Gaイオン源においては、これらを満足する実用に足るものが市販されているようであるが、合金イオン源に関しては不明である。特に安定性、再現性、長寿命はイオン源の実用化に不可欠な性能であると同時に、長い時間をかけて技術を蓄積しなければ実現できない性能である。

液体金属イオン源の動作原理については、次のように考えられている。液体金属表面に強電界を印加するとき、電界から受ける静電気力と表面張力の競合により液体表面はある定常状態に達する。電界強度が大きくなるとある値でテイラーコーンと呼ばれる円錐が形成され、その頂点からイオン、中性原子等が放出される²¹⁾。そのときの円錐の頂半角は49.3°であり、先端における電界は10V/nm以上に達するものと予想されている。イオン化の機構としては、複数の過程が寄与しているものとみなされている。そのうち支配的なイオン化機構は、液体表面原子がイオン化して蒸発する電界蒸発過程であると考えられている²²⁾。その他、蒸発した中性原子が電界中でイオン化する電界電離の過

程²³⁾、電界蒸発したイオンがさらに電界電離されて多価イオンになる過程²⁴⁾、イオンと中性原子の荷電変換過程²⁵⁾、電子と中性原子の衝突によるイオン化過程²⁵⁾等が考えられている。しかし、単一のイオン化機構により観察される現象をすべて説明することはできないため、条件によりこれらのイオン化機構がそれぞれある割合で寄与しながらイオン化しているものと考えられている。

直接蒸着法に用いるイオン源には成膜したい元素そのものをイオン化することが求められる。そのため、導電体の成膜用、超伝導体の成膜用および磁性体の成膜用の液体金属イオン源が必要となる。市販されている、あるいは報告されている合金イオン源において、一部の元素は直接蒸着法において求められるものと重複するものの、それらでは足りない元素がある。また半導体に対する不純物導入を目的として開発されたイオン源は、あくまで不純物源の合金化をめざしたもので、直接蒸着法に用いるという観点からみると、きわめて不適当な合金が用いられている。また、それらを利用するにしても追試に始まり実用化のための開発が必要である。したがって、直接蒸着法を目的とした導電体用、超伝導体用および磁性体用に最適な合金組成をもつ液体金属イオン源の開発が、直接蒸着法の実現のためには必要不可欠な要素技術となる。著者等は、含浸電極型液体金属イオン源という形式のイオン源を採用し、直接蒸着法に最適な合金開発により、前記①～⑥を満足するような実用に充分耐えうるイオン源をめざした直接蒸着用液体金属イオン源の開発をおこなった。

本章においては、合金を用いた液体金属イオン源の性質と利点、含浸電極型液体金属イオン源の特長とその構造および作成方法について述べた後、開発した合金イオン源を導電体用、超伝導体用および磁性体用に分類してまとめ、エネルギー分布の測定について述べた後、現状と今後の課題について考察する。

3-2. 合金を用いた液体金属イオン源

前節において述べたように、単体では融点が高い、高温でタングステン（イオン源構造物を構成する材料）に対して反応性が強い、蒸気圧が高いといった性質を持ち、単体ではイオン源を構成することが困難な元素をイオン化するためには、合金を原料とする液体金属イオン源を用いる。

単体では高融点である元素でも、合金化により液体金属イオン源において運転可能な温度まで融点を下げることが一般に可能である。融点を下げるには主に共晶型の合金が用い

られる。たとえばAuは単体では融点1064℃、Siは1414℃であるが、Au-Si合金は共晶点が370℃である。また、Geは単体では融点は959℃であるが、Au-Ge合金は共晶点が356℃である。Au-Si合金の状態図を図3-1に、Au-Ge合金の状態図を図3-2に示す。なお、組成は特にことわらない限り原子数による組成を示す。

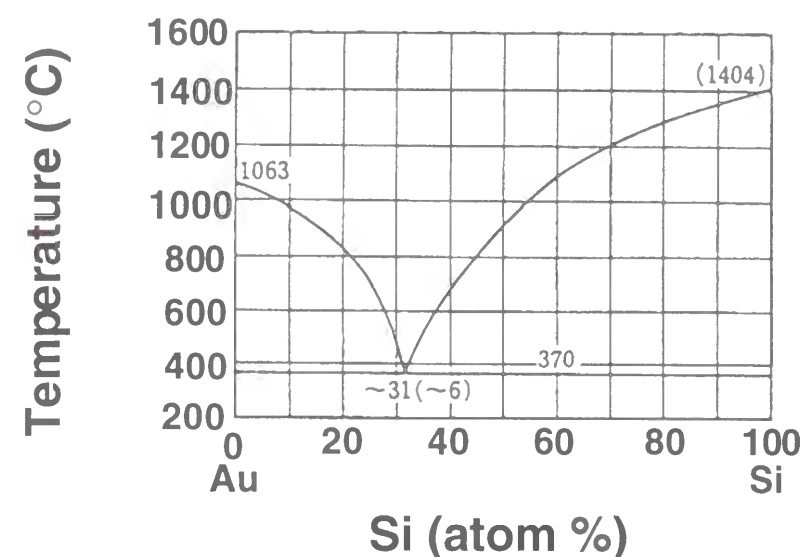


図3-1. Au-Si合金状態図²⁶⁾

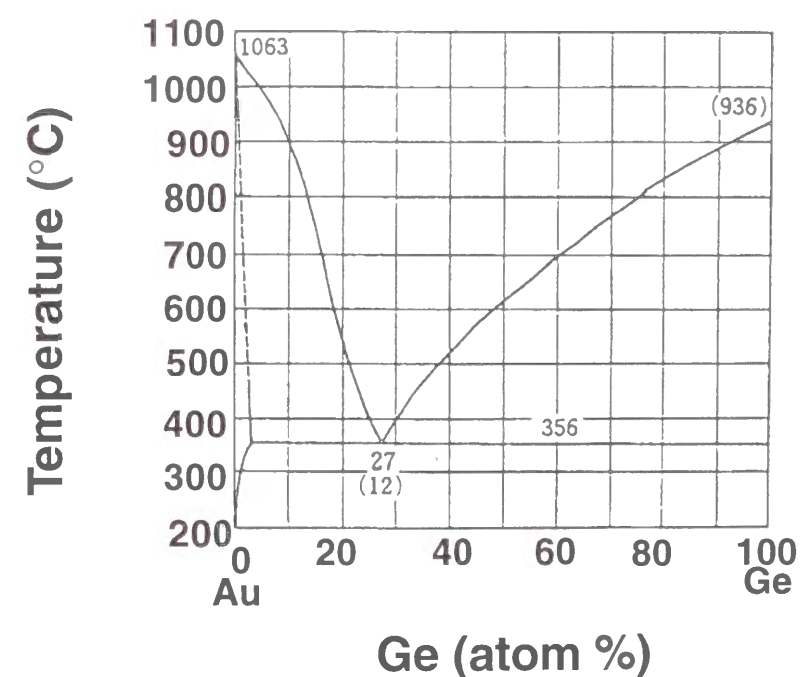


図3-2. Au-Ge合金状態図²⁶⁾

共晶型の合金は、構成する金属それぞれの単体における融点よりも固相線（共晶点）が低温となるために融点を下げるには最も効果的な合金である。しかし、共晶型の合金になる元素の組み合わせは限られている。合金には共晶型のほか、包晶型、全率固溶型等のいくつかの形式がある。それらを利用しても、より低融点の金属と合金化することにより融点を下げることができる。たとえばNbの場合、Auとの間では1570℃の包晶点を持つ包晶型の合金となる。図3-3にAu-Nb合金の状態図を示す。固相線がAuの融点以下になることはない。また、固相線、液相線ともNbの組成が増えるにしたがって上昇していく。しかし、Nbの含有量の少ない領域においては固相線、液相線ともにAuの融点に近い値をとる。一方、AuとCuの合金は（高温領域においては）全率固溶型である。Au-Cu合金の状態図を図3-4に示す。ほぼAuとCuが同程度の組成において液相線と固相線がAu、Cuそれぞれの単体における融点よりも低温において極小値をとると同時に重なる。このほかにも偏晶型と呼ばれるものや中間相、金属間化合物を持つものなど、多様な状態図の形式が知られている。

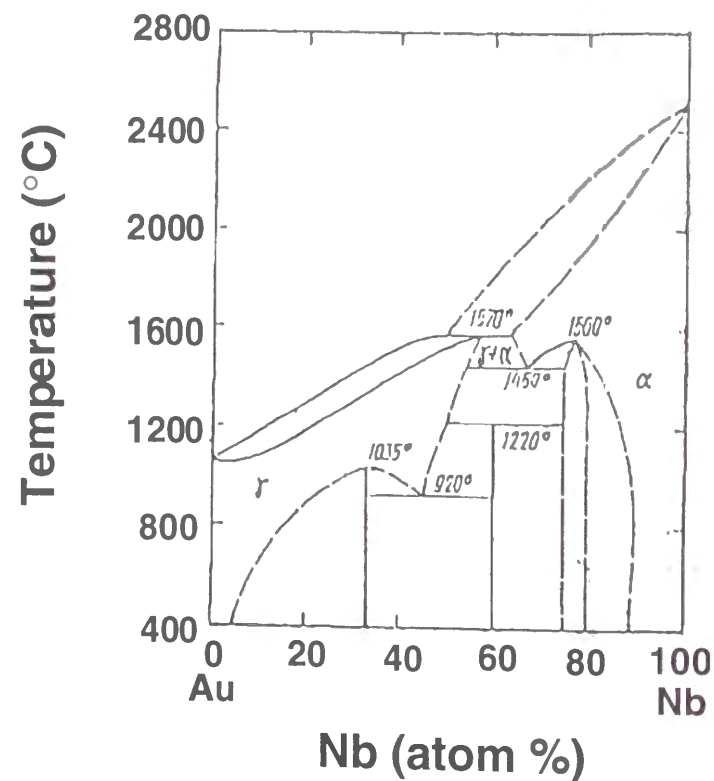


図3-3. Au-Nb合金状態図²⁷⁾

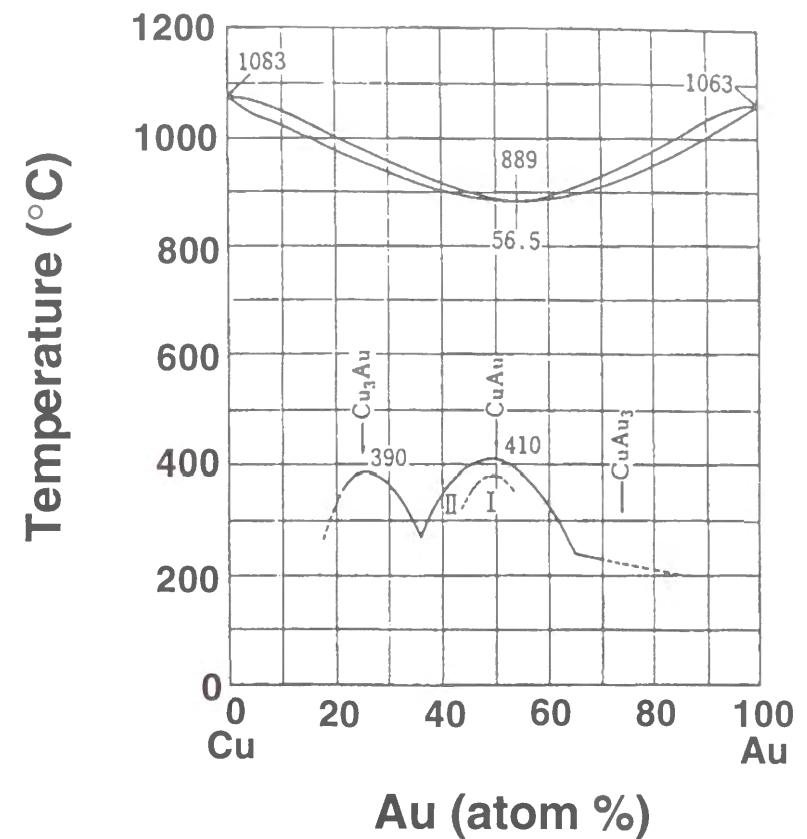


図3-4. Au-Cu合金状態図²⁶⁾

イオン化したい元素の合金を設計するにあたって、含浸電極型イオン源において安定な動作が確認されているAuを主要な組成として含む合金を系統的に探索した。すなわち、まず所望する元素がAuと共晶型の合金になる場合にはそのままAuとの2元合金を候補として採用した。また、Auよりも低融点である場合には包晶型、全率固溶型の2元合金となるものを採用した。Auと共晶型の合金にならずAuよりも高融点の元素の場合には、所望の元素と共晶型の合金になる第3の元素、あるいはAuと共晶型の合金になる第3の元素を含む3元合金について検討をおこなった。このようにして、合金の液相面、固相面の低温化という観点で選択したいくつかの合金を含浸電極型イオン源に充填し、加熱して調整した後、イオン源としての特性を実験的に求め、前述したイオン源に要求される①～⑥までの性能を満足するものを探索した。特に安定性、寿命、目的とするイオン種の角電流密度（引き出しビーム中の目的イオン種の占める割合に比例する）は、原料とする合金組成および調整時（浸みだし時）の温度条件等により大きな影響を受ける。

合金イオン源を積極的に用いる理由の一つに複数のイオン種を質量分離器により切り替えて使用するという手法がある。静電レンズにより構成される集束イオンビーム装置の光

学特性は、イオン源から引き出されたどのような電荷、質量のイオン種に対しても基本的
に同じものであることは第2章において述べた。この特性を用いて複数のイオン種（元
素）を組み合わせる精密な微細加工をおこなうことが可能である。そのような目的のため
には、使用したいイオン種を含む4元合金以上の組成の合金イオン源を開発した。

3-3. イオン源の構造（含浸電極型液体金属イオン源）

液体金属イオン源には、構造の異なるいくつかの形式がある。液体金属イオン源の黎明
期にはキャピラリー型と呼ばれる液体金属溜に細い中空の針が取り付けられた形式のもの
が用いられた^{3~5)}。この形式は、テイラーコーンが形成されイオンが発生する部分が不
安定で位置が定まりにくく、また小電流運転が困難であるため、集束イオンビーム用のイ
オン源としてはあまり用いられていない。液体金属イオン源の開発が盛んになると、ニー
ドル型と呼ばれる形式が主流になった^{7~12)}。ニードル型は、タングステン、モリブデ
ン、タンタル等の電熱線をループ状に折り曲げ、その中点にタングステン等の先端を鋭く
尖らせた針（ニードル）を溶接したものである。この構造体を液体金属に一度浸して引き
上げ、イオン源を作製する。キャピラリー型と比較して、イオン発生位置がニードル先端
形状により決まる狭い範囲に限定することが可能であり、また小電流運転に適しているた
めに、実効的な線源径が小さくエネルギー幅の小さな微小ビームの形成に適したビームを
得ることができる。しかし、液体金属溜がないために装填できる液体金属の量は限られ、
また蒸発に対しても無防備であるため、イオン源の寿命は限られており、イオン源開発の
時期が過ぎ、実用に供せられるようになると、次に述べるキャピラリーニードル型が主流
になるようになった^{16~19)}。キャピラリーニードル型は、液体金属溜を持つキャピラ
リーにニードルが取り付けられたものであり、ニードル型の長所を生かして、かつ液体金
属溜により長寿命のイオン源を実現するものである。現在商用で販売されている液体金属
イオン源はほとんどがこの形式である。

著者が採用したイオン源は、ニードル付きの含浸電極型液体金属イオン源と呼ばれる形
式である²⁸⁾。図3-5にこのイオン源の構造を示す。タングステンのパイプの先端に
タングステンの微粒子を焼結し、タングステンのニードルを焼結部分に埋め込んである。
キャピラリーニードル型と比較して、イオン発生位置が安定であり小電流運転に適してい
るニードル型の長所は同じであるが、ニードルに供給する液体金属の流量の制御性におい
て優れている。この特性は、微小電流運転によりさらに実効的線源径、エネルギー幅の小

さなビームを得ようとするときに有利に働くものと期待できる。また、蒸気圧の高い元素
の利用を可能とすると同時に、蒸発量そのものを抑えることができる。

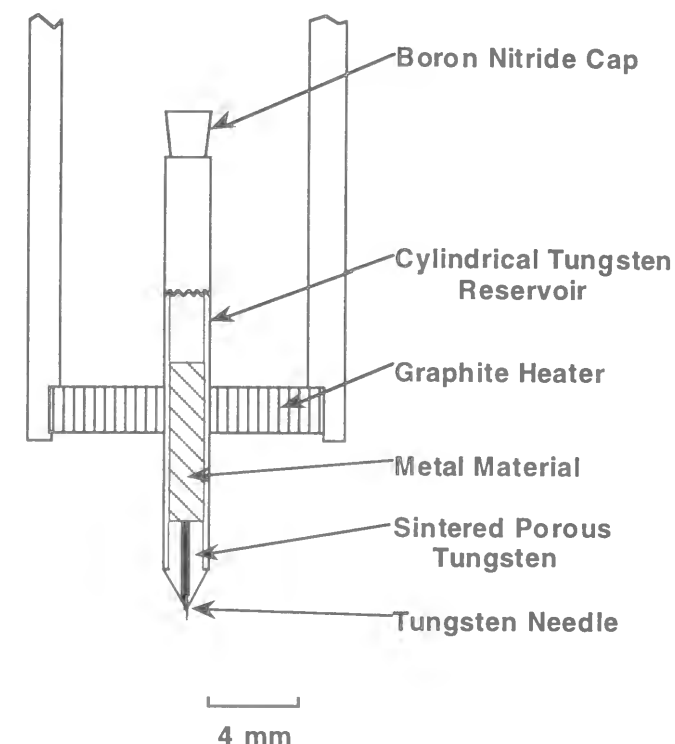


図3-5. 含浸電極型液体金属イオン源の構造

次に、含浸電極型液体金属イオン源の作製法について述べる。材料のタングステンパイ
プは外形 ~ 2 mm、内径 ~ 1.5 mm、長さ18 mmである。銅の細い棒（外形はタング
ステンパイプの内径に相当する）にCVD装置でタングステンを厚く成膜し、銅部分を化
学的なエッチングで取り除き成型したものである。粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ と $100\text{ }\mu\text{m}$ のタング
ステン粉末をニトロセルロースを20%含むアセトン溶液で充分練り、タングステンパイ
プの一方に盛る。外径が $250\text{ }\mu\text{m}$ のタングステン針を盛り上げた粉末に刺し、図3-5
に示すような形状を形成する。乾燥させた後、 1300°C の水素炉に1~2分入れ、軽く
焼結する。次に、 $0.1\sim 1\text{ N}$ のNaOH水溶液に先端の針（ニードル）を入れ、水溶液
中の銅電極とイオン源構造体間にAC $2\sim 10\text{ V}$ 程度を印加し、電解エッチングにより
ニードル先端を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の曲率半径になるように加工した。このようにして作製し
たイオン源構造体の先端部分の写真を図3-6に示す。

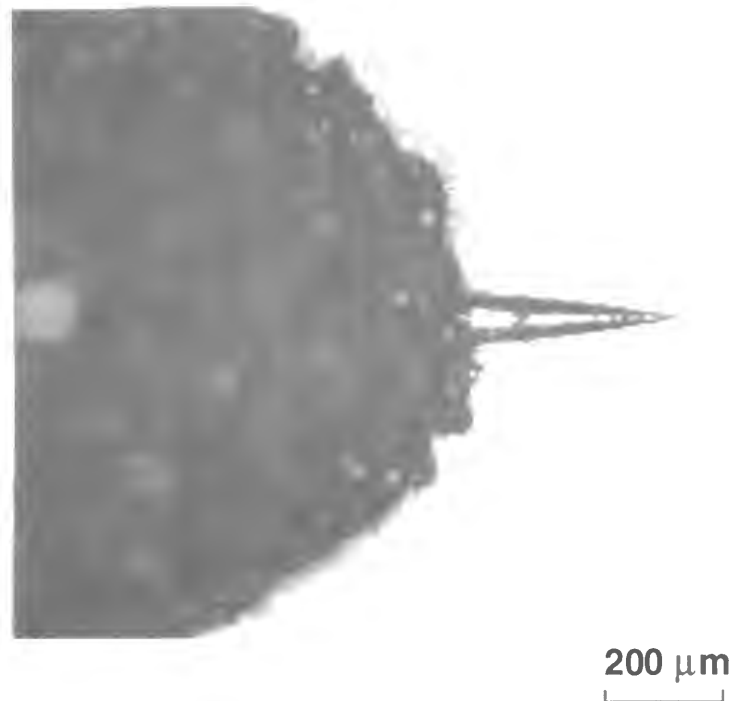


図 3 - 6. イオン源構造体の先端部分

イオン源を作製するには、上記イオン源構造体に原料とすべき金属を充填し、真空中で加熱し、焼結体部分を浸みださせ、ニードルの先端まで供給しなくてはならない。このような浸みだしの工程と、電界をかけてビームを引き出し、イオン源の評価をおこなうために図 3 - 7 に示す液体金属イオン源用の真空装置を使用した。イオン源には最大で 15 kV までの電位を印加することが可能であり、高圧側に加熱用の電源が設置されている。引き出し電極は接地電位である。対称型静電レンズと E × B 形式の質量分離器を備え、質量スペクトルをとることができる。真空度は $2 \sim 4 \times 10^{-5}$ Pa 程度である。

イオン源構造体に充填可能な金属の量は 100 mg 程度かそれ以下である。合金を充填する場合と、合金の原料を充填しイオン源中で合金化する場合がある。原料を充填する場合には必ずしもすべての原料が均一に溶けあった状態で浸みだしが始まるわけではないことに注意する必要がある。合金を充填する場合においても、合金がすべて溶けあった状態で浸みだしが始まることはむしろまれである。したがってイオン化部分（ニードル先端部）の合金組成と充填した合金あるいは原料金属組成は区別して考える必要がある。このことを充分考慮することも合金開発において必要である。このような理由から、本論文においてはイオン源の合金組成は明記せず、充填した合金の組成および合金原料として充填した金属組成のみを記述している。

原料充填後、窒化硼素製のふたをした後、積層グラファイト製の発熱体でイオン源を挟み、支持電極に取り付ける。このイオン源支持体の構造を図 3 - 8 に示す²⁹⁾。無充填のイオン源構造体を支持電極に取り付け、入力した電力と放射温度計により測定したイオン源表面温度の関係を図 3 - 9 に示す。以下に述べるイオン源運転温度は、すべてこの関係により入力電力より換算したものを採用している。

支持電極に取り付けたイオン源は、上述したイオン源調整評価用真空装置に取り付け、真空中に引く。その後、発熱体に徐々に電力を供給し、イオン源構造体を加熱する。ある温度に達したところで原料金属が焼結体部分を浸みだし、ニードル部分に達する。原料金属が浸みだして来たかどうかは、放射温度計で焼結体部分を連続的に観測していると、その温度変化として知ることができる。浸みだしが確認できたら、引き出し電極との間に 5 ~ 10 kV の電位を印加し、ビームの引き出しを試みる。ビームが出始めたら温度、印加電位とも少し下げ、安定に動作する条件を探る。また、質量スペクトルを計測して引き出しビーム中のイオンの組成を測定する。性質のわかっているイオン源の場合には若干の安定性試験の後、保管して使用する。イオン源自体の開発の場合には、安定性、寿命の測定をおこなう。

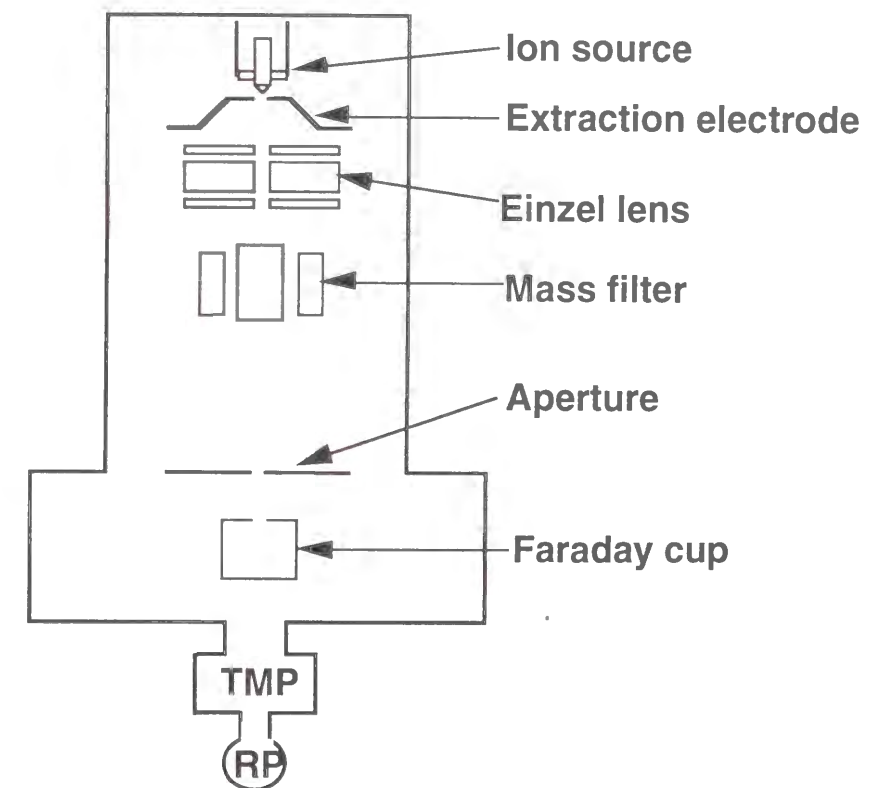


図 3 - 7. 液体金属イオン源調整評価用真空装置の概念図

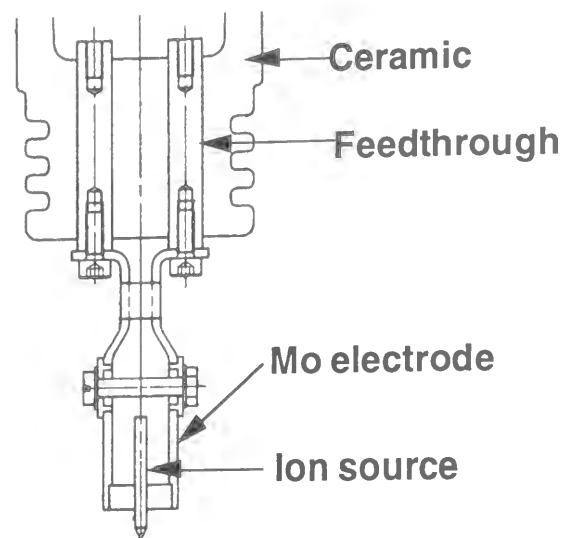


図3-8. 液体金属イオン源支持体の構造

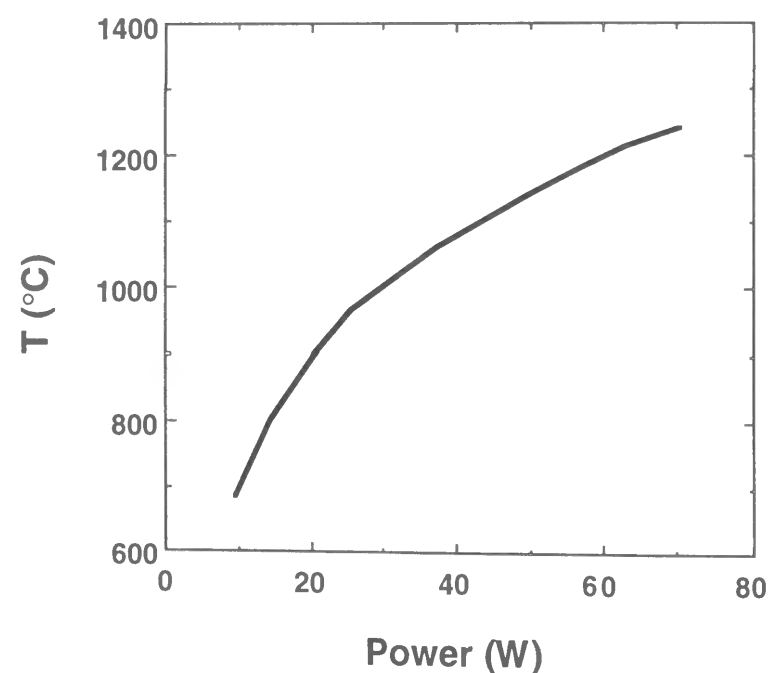


図3-9. イオン源に供給する電力とイオン源温度の関係

3-4. 導電体用液体金属イオン源

導電体としてAu、CuおよびAlの液体金属イオン源を開発した。Auは単体で融点が1064℃であり、タングステンに対する反応性はなく、濡れ性も良い。したがって、単体でイオン源を作製することが可能である。しかし、運転温度として～1100℃以上が要求され安定に長時間運転するためには不利であるため、合金化による運転温度の低下をはかった。試験した合金はAu-Si、Au-Cu、Au-Cu-Si、Au-Cu-Ge、Au-Cu-Nb、Au-Cu-Al、Au-Al-Ge、Au-Cu-Al-Ge等である。

代表的な共晶型合金であるAu₆₈-Si₃₂合金（状態図は図3-1に示す）を原料として用いたイオン源における引き出しビームの質量スペクトルを図3-10に示す。図中のTは運転温度、Vは引き出し電圧、Iは引き出し電流値（引き出し電源に流れる全回路電流値）を示す。このイオン源は600℃以下の運転温度においてもビームの引き出しが可能である。

全率固溶型合金であるAu₅₀-Cu₅₀合金（状態図は図3-4に示す）を原料として用いたイオン源の質量スペクトルを図3-11に示す。運転温度900～1000℃において非常に安定に長時間動作する。

Au-Cu-Si合金は、Au-Si合金が図3-1に示す共晶点370℃の共晶型であり、またCu-Si合金もSiが30%以上の領域において共晶点800℃の共晶型であるため、Au-Cu合金状態図に対して液相面固相面ともかなり低温側に移動することが予想される。Au₃₇-Cu₄₆-Si₁₇合金を原料として用いたイオン源の質量スペクトルを図3-12に示す。このイオン源は600℃以上で運転が可能である。

Au-Cu-Ge合金においても、Au-Ge合金が図3-2に示す共晶点356℃の共晶型であり、Cu-Ge合金はGeが30%以上の領域では共晶点640℃の共晶型であるため、Au-Cu合金状態図に対して液相面固相面が低温側に移動することが予想される。Au₃₉-Cu₄₆-Ge₁₅合金を原料として用いたイオン源により得られた質量スペクトルを図3-13に示す。このイオン源も600℃以上で運転可能である。

Au-Cu-Nb合金については超伝導体用液体金属イオン源の節において述べる。また、Au-Cu-Al、Au-Al-Ge、Au-Cu-Al-Ge合金についてはAl合金イオン源の説明の中で述べる。

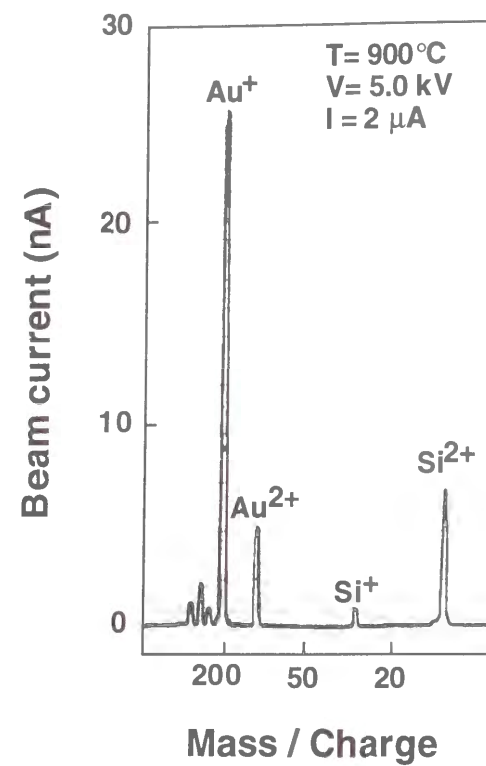


図3-10. Au-Si合金イオン源の質量スペクトル例

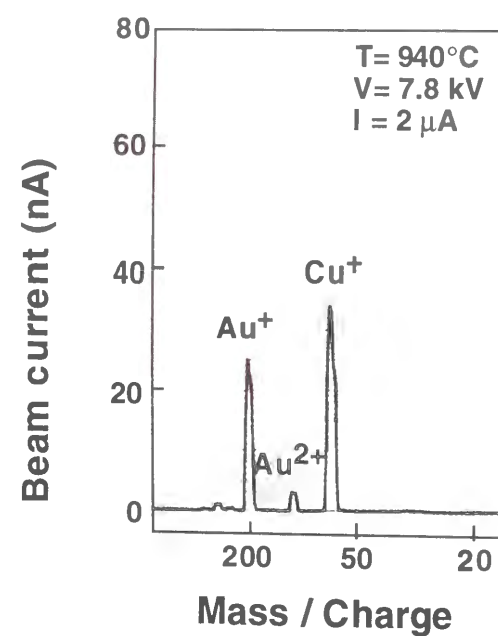


図3-11. Au-Cu合金イオン源の質量スペクトル例

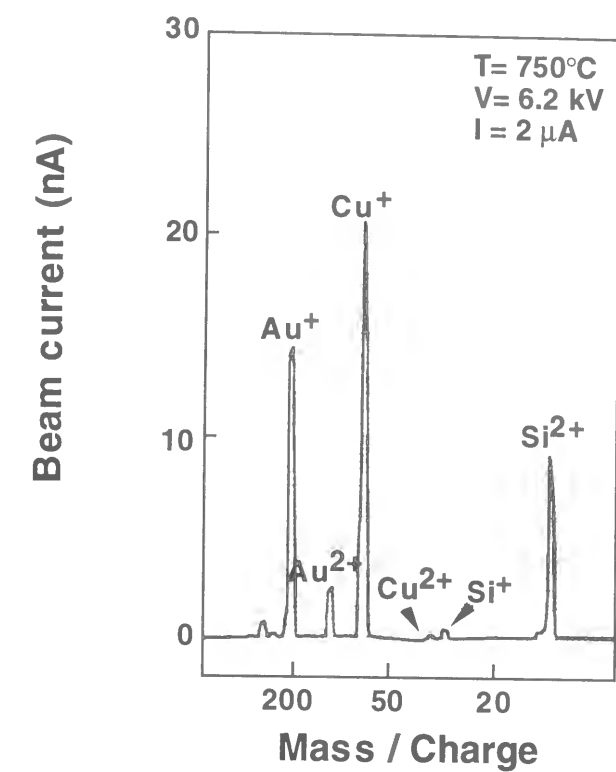


図3-12. Au-Cu-Si合金イオン源の質量スペクトル例

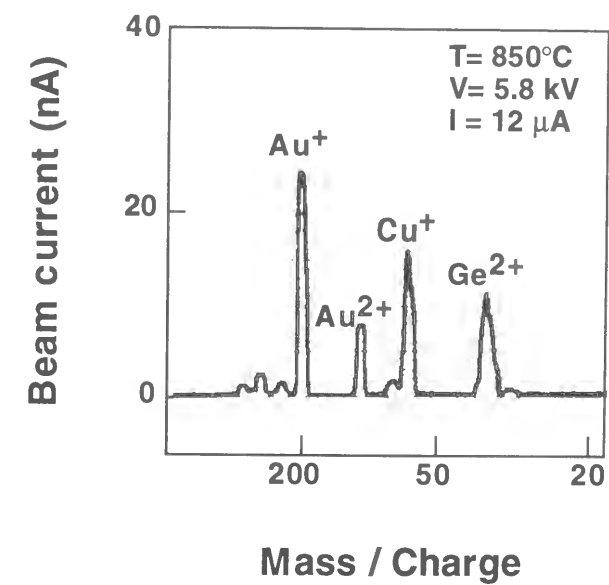


図3-13. Au-Cu-Ge合金イオン源の質量スペクトル例

Cuは単体で融点が1084℃であり、タングステンに対する反応性もないため、単体でイオン源にすることは可能であるが、Auの場合と同様、～1100℃以上という高温における運転が必要であるので安定に長時間運転するには不利である。使用した合金は、Auを含むため、前述したAu合金イオン源と重複するが、Au-Cu、Au-Cu-Si、Au-Cu-Ge、Au-Cu-Al-Ge等である。Au₅₀-Cu₅₀合金を原料として用いたAu-Cuイオン源の質量スペクトルは図3-11に、Au₃₇-Cu₄₆-Si₁₇合金を原料として用いたAu-Cu-Siイオン源の質量スペクトルは図3-12に、Au₃₉-Cu₄₆-Ge₁₅合金を原料として用いたAu-Cu-Geイオン源の質量スペクトルは図3-13に示されている。Au-Cu-Al-Ge合金イオン源についてはAl合金イオン源において述べる。

Alは単体で融点が660℃と、イオン源原料として使用するのに充分低い値であるが、タングステンと反応しイオン源構造体を壊してしまうために単体では使用できない。Al-Au合金の状態図を図3-14に示す。高融点の金属間化合物があるものの、概して固相線が600℃前後の共晶型あるいは包晶型を示す。Auが60～80%の領域で使用すれば800℃程度で運転が可能なAl-Au合金イオン源が構成できるものと予想される。これにさらにGeを混合すると、GeはAlともAuとも共晶型の合金になるので（共晶点はそれぞれ424℃、356℃）液相面固相面がさらに低温側に移動することが期待できる。Al₁₀-Au₆₆-Ge₂₄合金を原料として用いたAl-Au-Geイオン源の質量スペクトルを図3-15に示す²⁹⁾。700℃以上で運転が可能である。

AlをAu-Cu合金と混合しAu-Cu-Al合金イオン源とすることにより、液相面固相面の低温化はあまり期待できないものの、導電性薄膜に利用するAu、Cu、Alがすべて利用できるイオン源が出来上がる。図3-16にAu-Cu-Al合金イオン源（Auイオン源にAu、Cu、Alを追加したため原料組成不明）の質量スペクトルを示す。900℃以上で運転可能である。

Au-Cu-Al合金の液相面固相面がさらに低温側に移動することを期待してGeを混合したのがAu-Cu-Al-Ge合金イオン源である。Au₅₀-Cu₁₉-Al₂₆-Ge₅合金を原料として使用したイオン源の質量スペクトルを図3-17に示す。およそ800℃以上で運転可能である。

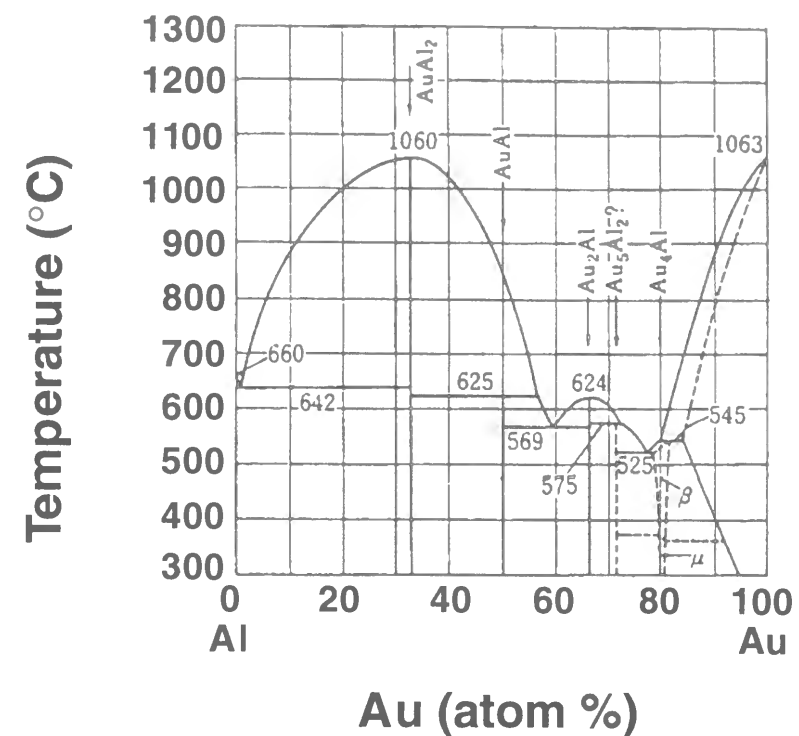


図3-14. Al-Au合金状態図²⁶⁾

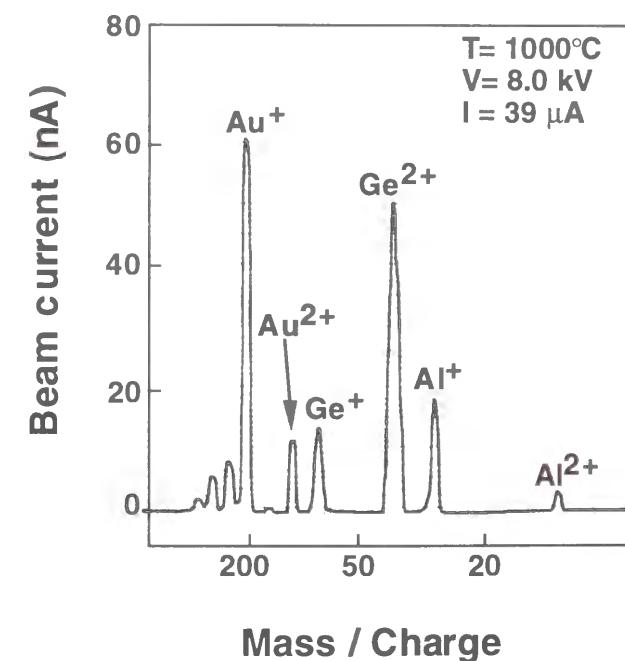


図3-15. Al-Au-Ge合金イオン源の質量スペクトル例

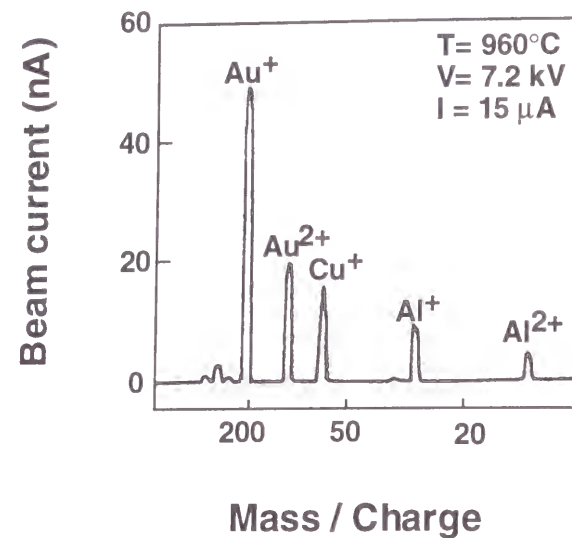


図3-16. Au-Cu-Al合金イオン源の質量スペクトル例

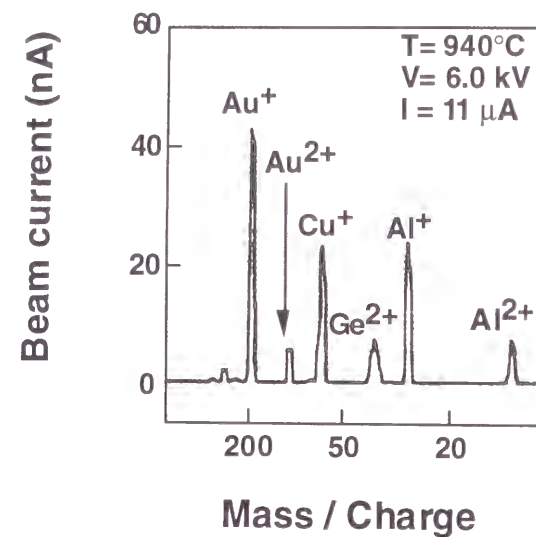


図3-17. Au-Cu-Al-Ge合金イオン源の質量スペクトル例

これらの導電体用液体金属イオン源はいずれも比較的低温（ $\sim 1000^\circ\text{C}$ 以下）で運転が可能であり、寿命も100～300時間程度が達成されている。全般的な傾向としては、運転温度があまり低温側にあるもの（ 800°C 以下）よりもむしろ高温側（ $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ）にあるものの方がビームが安定である傾向がある。また、イオン発生部における多点放出（テイラーコーンが複数できる）が起因していると思われる非連続的なビーム電流値の変化も低温運転において多く見られる。経験的に最も安定に動作するのは、Au-Cu-Al合金イオン源、Au-Cu-Nb合金イオン源等である。これらの合金

イオン源においては（Au-Cu-Nbを除いて）運転温度が原料合金の液相面を超えていると見られるために、運転温度による引き出しビーム中の原子組成の変化はあまり見られない。例として図3-18にAu-Cu-Ge合金イオン源から引き出したビームのイオン組成と運転温度の関係を示す。引き出しイオンビーム中における原子組成は $\text{Au}_{57}-\text{Cu}_{30}-\text{Ge}_{13}$ である。これは原料として充填した $\text{Au}_{39}-\text{Cu}_{46}-\text{Ge}_{15}$ と比較してCuが少ない。原料としてAu-Ge合金とCuを充填したために、Au-Geが先に溶けCuを完全に溶かす前に浸みだしが始まったことを示している。

第4章以降に述べる実験に用いたAu、Cuビームは、ほとんどの場合Au-Cu-Nb合金イオン源を用いたものである。また、Alビームは、Al-Au-Ge合金イオン源を用いている。

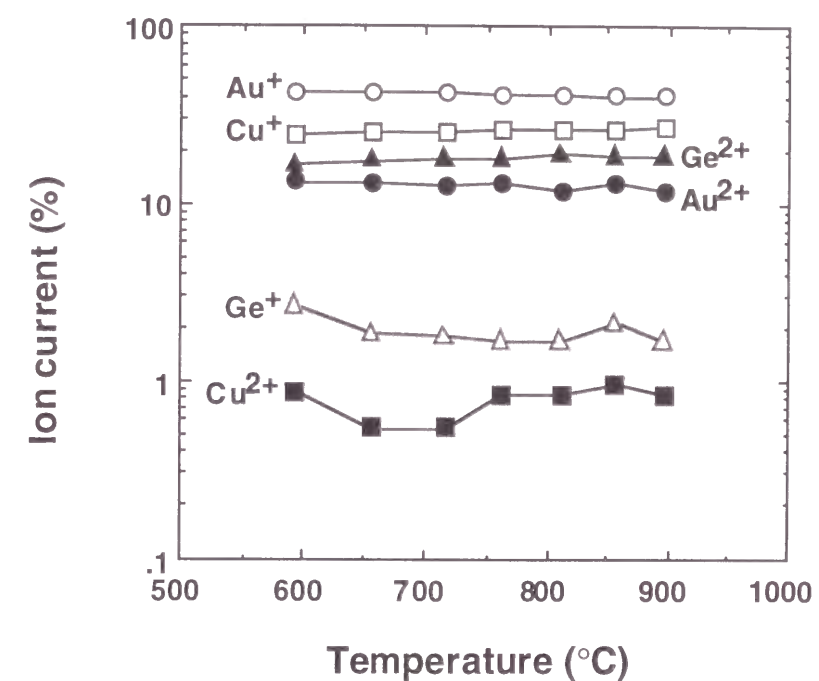


図3-18. Au-Cu-Ge合金イオン源のイオン組成と運転温度の関係

3-5. 超伝導体用液体金属イオン源

超伝導体用液体金属イオン源として、Nb合金イオン源を開発した。Nbは単体では融点は 2471°C であるのでイオン源の運転温度からはかけ離れており、そのままではイオン源に利用できない。Nb-Au合金の状態図は図3-3に示すように液相線固相線とも

Auの融点以下にはならない。したがって、Au単体よりも高温で運転する必要があり、Nbの含有量が少ない領域であっても実用的なイオン源を構成することは困難である。Nb-Au合金にもう1元素(Co、Ni、Cu)を混合して、実用的な温度範囲で運転できる3元合金イオン源を試みた^{29~31)}。

CoはNbとの間で図3-19に示すように二つの中間相をはさんでそれぞれの領域で共晶点はあまり低くないが共晶型を示す。また、Auとの間においても共晶点996℃の共晶型を示す。したがってNb-Au-Co合金は、運転可能な温度においてNb含有量の多いイオン源を構成可能な候補の一つとなり得る。NiもCoに近い性質を持ち、Nb-Ni合金は図3-20に示すように中間相をはさんで共晶型、包晶型を示す。Au-Ni合金は液相線が950℃付近で極小値を示す全率固溶型であるので、Nb-Au-Ni合金はNb-Au-Co合金よりも若干液相面の温度が下げられる可能性がある。CuはNbと図3-21に示すように明らかでない部分を含むが包晶型を示しており、Cuの多い領域において固相線はCuの融点に近い値(1060℃)をとる。Au-Cu合金は図3-4に示すように液相面が889℃の極小値をもつ全率固溶型であるので、Nb-Au-Cu合金は最も低温で運転できる可能性がある。しかし、Au、CuともNbとは共晶型にならないために、運転温度によりNbの含有量が大きく左右されることが予想される。

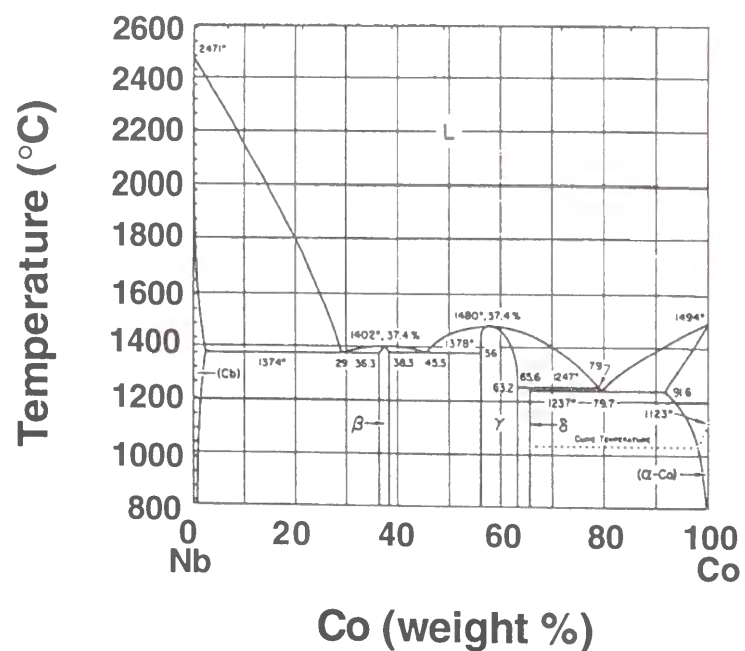


図3-19. Nb-Co合金の状態図³²⁾ (横軸は重量%を示す)

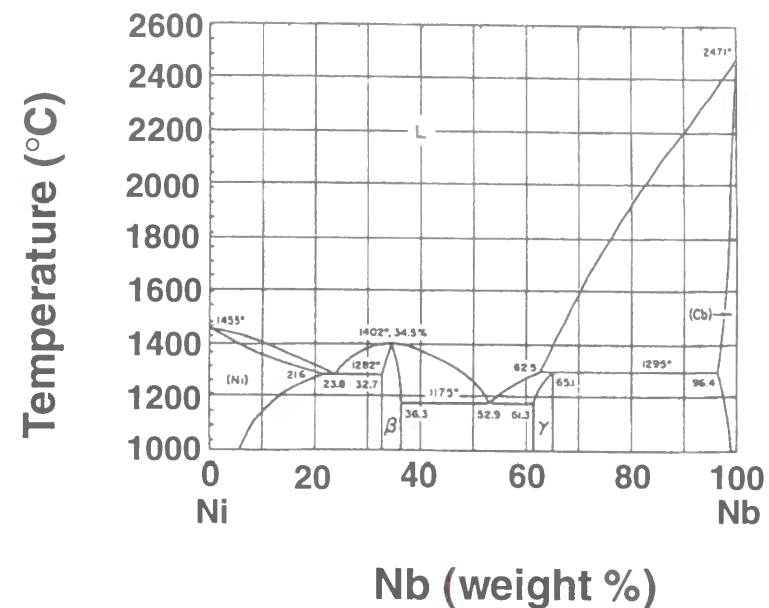


図3-20. Nb-Ni合金の状態図³²⁾ (横軸は重量%を示す)

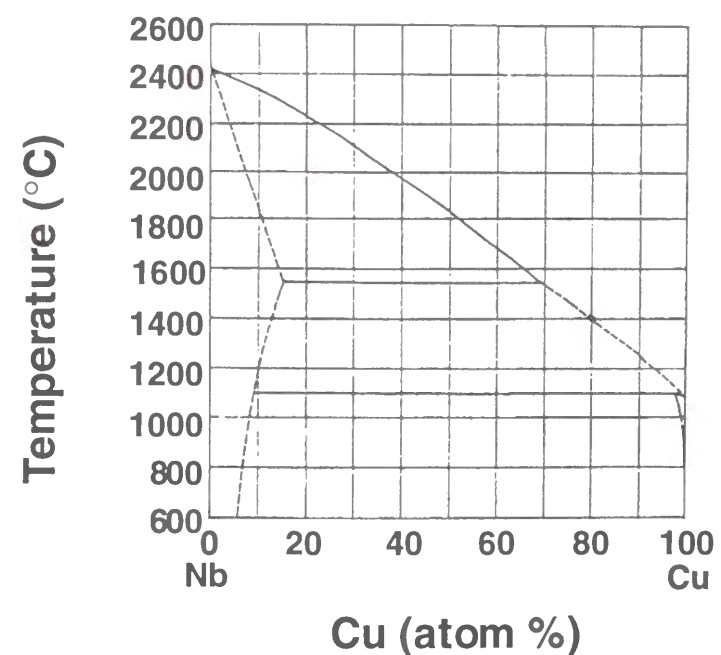


図3-21. Nb-Cu合金の状態図²⁶⁾

$\text{Nb}_{20}-\text{Au}_{50}-\text{Co}_{30}$ 合金を原料として使用した $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Co}$ イオン源より引き出したビームの質量スペクトルの例を、図3-22に示す³⁰⁾。引き出しビーム電流値中の Nb^{2+} ビーム電流値の割合は20%におよび、量的には優れた Nb イオン源であるが、運転温度は1230℃にも達する。このイオン源の問題点は、運転時間とともに液体金属がグラファイトの発熱体に付着し、運転条件が変動するために安定なビームの取り出しがごく短時間しかおこなえず、また寿命そのものも20～50時間程度であることである。そのため、現状では実用に耐えるには至っていない。

$\text{Nb}-\text{Au}-\text{Ni}$ 合金イオン源も同様な傾向を示す。 $\text{Nb}_{20}-\text{Au}_{40}-\text{Ni}_{40}$ 合金を原料として使用した $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Ni}$ イオン源の引き出しビームの質量スペクトル例を図3-23に示す³¹⁾。 Nb^{2+} ビーム電流値の割合は14%程度あり量的には問題ない。しかし、運転温度は1200℃程度であり、発熱体に対する付着の問題とそれになう不安定性、寿命の制限は $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Co}$ 合金イオン源と全く同様であった。これらのイオン源は、 Nb イオン源として Nb イオンの発生量においては優れていたが安定性、寿命において実用領域に達しなかったため、採用に至らなかった。しかし、次節において述べる磁性体用イオン源の開発に生かされた。

Nb イオン源として実用領域に達したのは $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Cu}$ 合金イオン源である。原料として $\text{Nb}_{10}-\text{Au}_{50}-\text{Cu}_{40}$ 合金を使用したイオン源の引き出しビームの質量スペクトルを図3-24に示す^{29)、30)}。運転温度1040℃において Nb^{2+} ビーム電流値は引き出しビーム電流値のおよそ5%を占めている。イオン源の運転が可能な温度範囲は、900～1100℃であるが、 Nb^{2+} の占める割合は図3-25（図3-24で用いたイオン源とは別のイオン源により測定した結果である）に示すように運転温度により1桁以上変化する。これは浸みだしてきた金属の局所的な組成が運転温度により変化することを示している。運転温度が $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Co}$ 合金イオン源よりも低いために、発熱体に対する金属の付着は顕著でなく、またビームの引き出しも安定であり、比較的低温（～1000℃）で運転することにより200～300時間の寿命が得られている。しかし、浸みだし時の温度（1200～1300℃）と比較して運転温度が低いために、引き出しビーム中にしめる Nb^{2+} ビームの割合は長期的には減少する傾向がある。

第4章以降に述べる Nb^{2+} ビームを用いた実験には、 $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Cu}$ 合金イオン源を使用した。

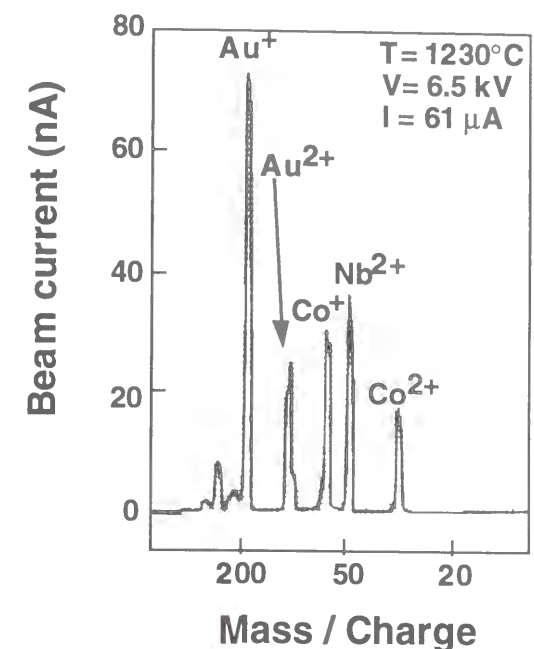


図3-22. $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Co}$ 合金イオン源の質量スペクトル例

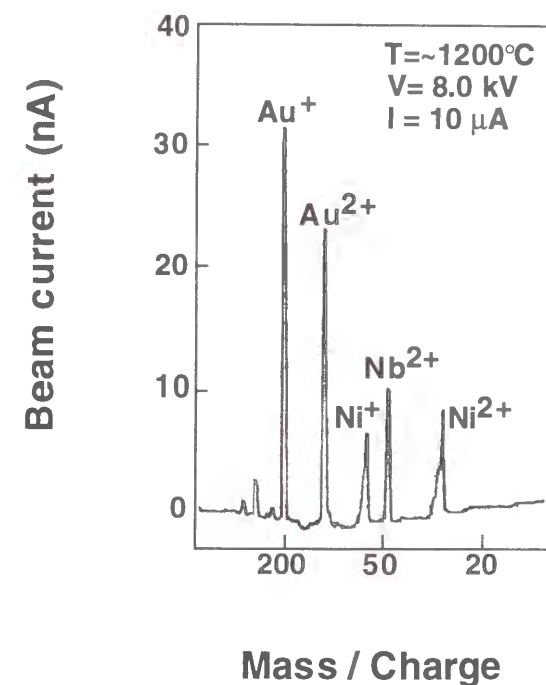


図3-23. $\text{Nb}-\text{Au}-\text{Ni}$ 合金イオン源の質量スペクトル例

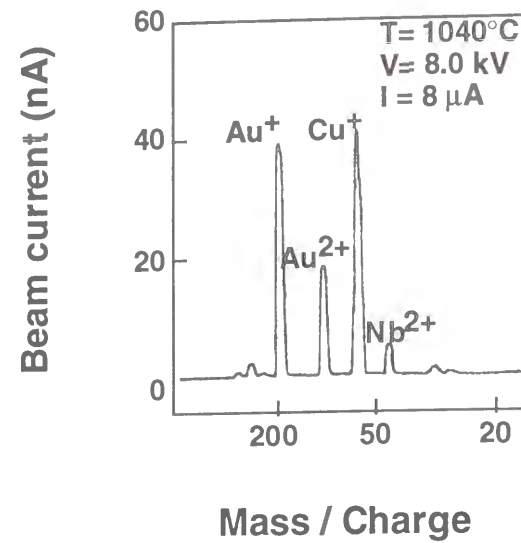


図3-24. Nb-Au-Cu合金イオン源の質量スペクトル例

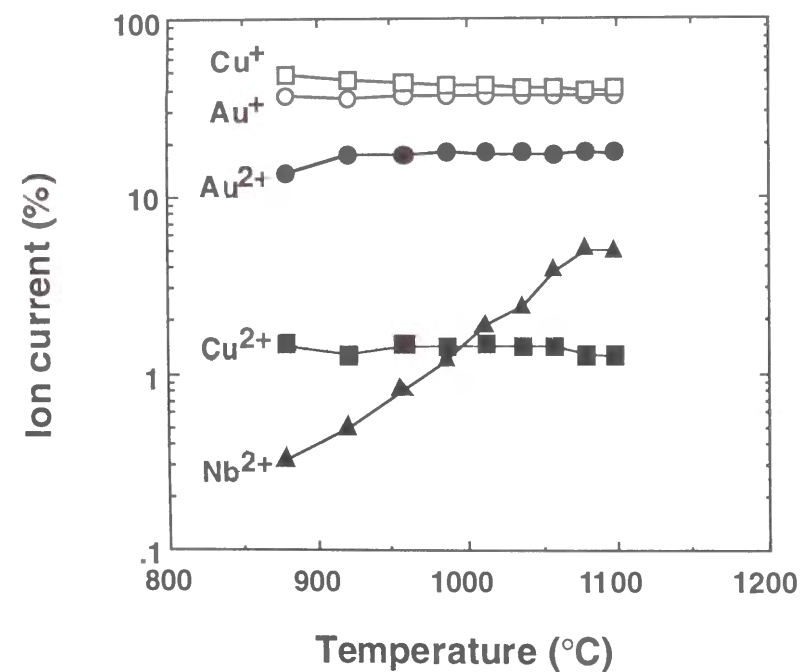


図3-25. Nb-Au-Cu合金イオン源のイオン組成と運転温度の関係

3-6. 磁性体用液体金属イオン源

強磁性体のイオン源として、Coを含む合金イオン源を開発した。Coを含むイオン源は後に5-6節において述べるCo/Cu多層膜を作製するためのもの³³⁾であるのでCuも同時に含む必要がある。前節において述べたNb-Au-Cu合金とNb-Au-Co合金を混合したCu-Co-Nb-Au合金イオン源を作製し、その特性を測定した。原料としてCu₃₃-Co₃₄-Nb₅-Au₃₂合金を使用したイオン源からの引き出しビームの質量スペクトル例を図3-26に示す。充填した合金原料自体の組成と比較してCo²⁺ビームの引き出しビーム中に占める割合は少ない。また、この運転温度においてはNb²⁺ビームは観測されない。Nb合金イオン源において述べたように、Coの含有量が増えるとイオン源の安定さが損なわれる傾向にあるため、引き出しビーム中でCo²⁺ビームの占める割合がこの程度に小さいとき、イオン源の寿命としては100~200時間程度が達成されている。

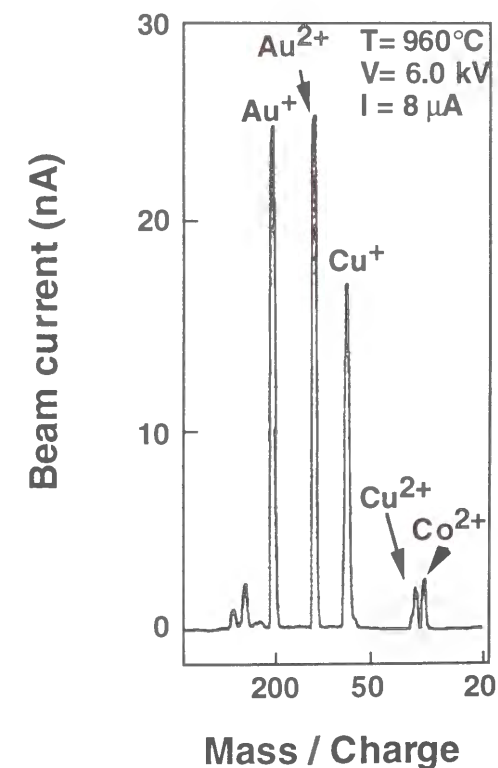


図3-26. Cu-Co-Nb-Au合金イオン源の質量スペクトル例

3-7. エネルギー分布の測定

Nb-Au-Cu合金イオン源を用いて、引き出しビームのエネルギー幅の測定をおこなった。測定は第2章において述べた低エネルギー集束イオンビーム装置を用い、減速電源出力とターゲット間に電流計を設置しておこなった。ターゲット基板に到達するイオンビーム電流値を減速電位（ターゲット電位）を変えながら読みとり、微分値を計算することにより、ビームエネルギーに対するビーム電流値の分布が得られる。エネルギーの絶対値は加速電源の出力と減速電源の出力を同じ抵抗分割器を用いて厳密に測定し決定した。

図3-27に Au^+ 、 Au^{2+} 、 Cu^+ および Nb^{2+} のエネルギー分布の測定結果を示す。イオン源の運転条件は、温度1010℃、引き出し電圧7.2kV、引き出し電流値20 μ Aである。それぞれのイオン種に対する半値幅は28eV、25eV、22eVおよび18eVであった。引き出し電圧を調節し引き出し電流値を変えた場合の Cu^+ ビームのエネルギー分布測定結果を図3-28に示す。引き出し電流値が20 μ A（ターゲット上の Cu^+ 電流値は6.3nA）、10 μ A（4.3nA）、5 μ A（3.1nA）および2 μ A（2.7nA）について測定した。それぞれに対してエネルギー半値幅は22eV、18eV、14eVおよび13eVであった。4章以下に示す測定結果は、ほとんど10～20 μ Aの引き出し電流値においてなされたものであり、エネルギー自体が20～30eV程度の幅を持った値であることに注意しなければならない。

エネルギーの絶対値に注目するとき、ピークは必ずしも電位差で決まる原点位置にはないことに対しても注意する必要がある。イオン化を電界蒸発過程²²⁾で説明するとき、通常1価イオンに対してイオン化の過程で3～5eV程度のエネルギーの損失が予想される。しかし、実際の測定値においては、ピーク位置が引き出し電流値が大きくなるにしたがって高エネルギー側に移動することが知られている^{8, 11, 12, 20, 34)}。著者の測定結果からも同様な傾向が示されている。エネルギー分布は、空間電荷によるエネルギー幅の拡がりのみならず、イオン化の過程を強く反映しているものと考えられる。たとえば Au^+ ビームにおける高エネルギー側へのピークの移動は、 Au^{2+} が中性Au原子あるいは Au^+ と衝突して Au^+ に変換される過程が多いことを示唆している。また、各イオン種にみられる低エネルギー側の分布は荷電変換により中性原子がイオン化された過程を示唆している。これらはイオン化の過程が必ずしも明らかにはされていない現状において包括的に把握することは困難であるが、低エネルギービームを取り扱う場合にはエネルギー幅とピークエネルギー値に対して実測により確認することの必要性を示している。

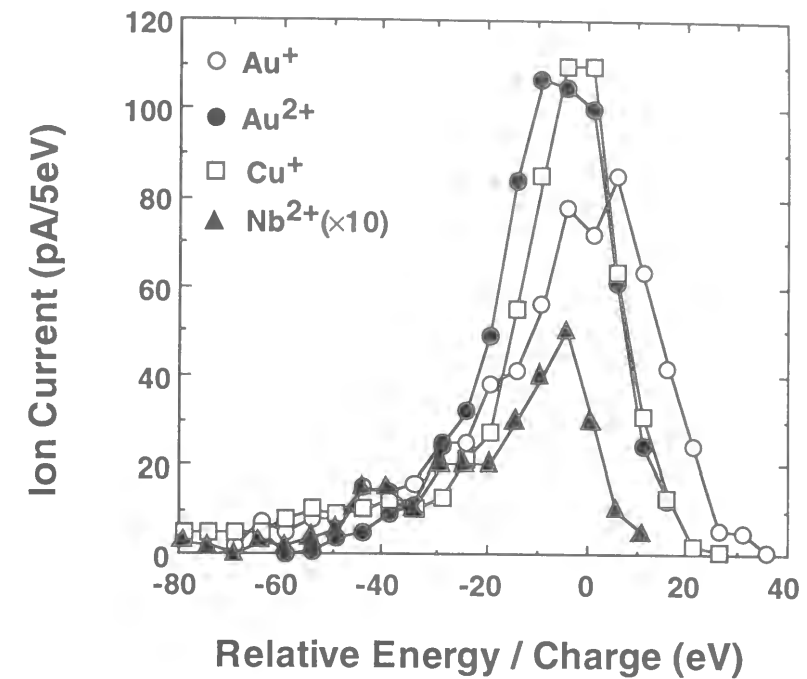


図3-27. Nb-Au-Cu合金イオン源より引き出したビームのエネルギー分布測定結果

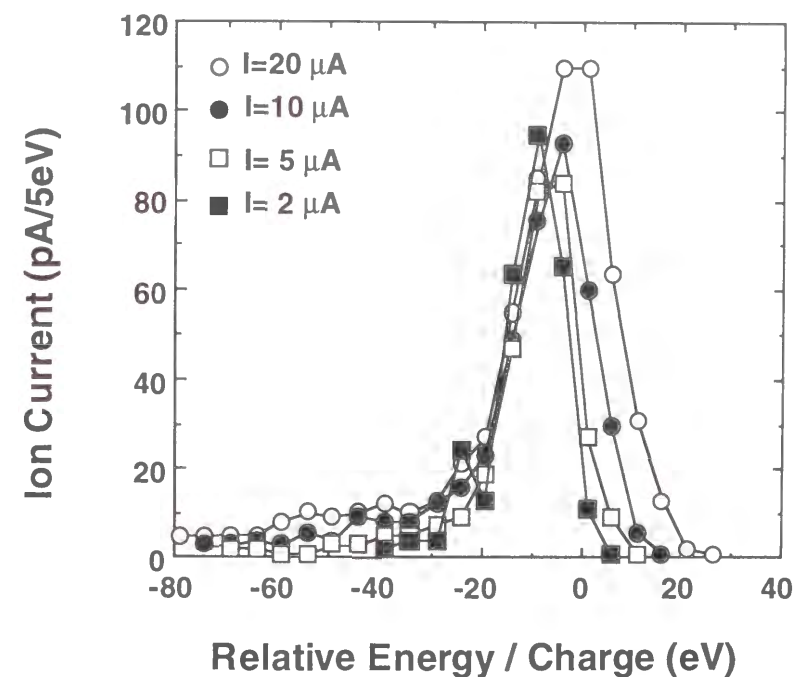


図3-28. 引き出し電流値を変えた場合における Cu^+ ビームのエネルギー分布測定結果

3-8. 結言

集束イオンビーム直接蒸着法において使用することを目的として、導電体用イオン源、超伝導体用イオン源および磁性体用イオン源の開発をおこなった。ニードル付き含浸電極型液体金属イオン源構造体に金および目的とする元素を含む合金を充填し、液体金属イオン源を作製してその特性の評価をおこなった結果、以下の合金イオン源において実用に足る十分な安定性および寿命をもつ液体金属イオン源を作製することができた。導電体用としては、Au-Si合金イオン源、Au-Cu合金イオン源、Au-Cu-Si合金イオン源、Au-Cu-Ge合金イオン源、Al-Au-Ge合金イオン源、Au-Cu-Al合金イオン源、Au-Cu-Al-Ge合金イオン源およびNb-Au-Cu合金イオン源である。超伝導体用イオン源としてNb-Au-Cu合金イオン源が実用に足る性能を満足することができた。また磁性体用イオン源として、Co/Cu多層膜の作製を目的としたCu-Co-Nb-Au合金イオン源が実用に足る性能を満足することができた。これらの合金イオン源を用いて、次章以下に述べる直接蒸着膜の評価および直接蒸着法の応用のための実験をおこなった。また、Nb-Au-Cu合金イオン源を用いてエネルギー分布の測定をおこない、各イオン種とも20～30 eV程度のエネルギー幅を持っていることを確認した。

今後、さらに目的に応じて、多様な元素を得ることのできる合金イオン源の開発が必要とされるであろう。ニードル付き含浸電極型液体金属イオン源構造体と金および目的とする元素を含む合金の組み合わせによるイオン源開発手法により相当数の元素がイオン化可能であろうと思われる。また、第2章において述べたように、最小ビーム径、より大きなビーム電流密度を得るために、液体金属イオン源に依存する部分は大きい。今後、より小さな実効的な線源径、エネルギー幅、より大きな角電流密度をめざした研究開発が、集束イオンビーム直接蒸着法の性能向上のために必要である。

第3章の参考文献

- 1) V.E.Krohn : "Liquid metal droplets for heavy particle propulsion", Progress in Astronautics and Rocketry 5 (1961) 73.
- 2) D.S.Swatik and C.D.Hendricks : "Production of Ions by Electrohydrodynamic Spraying Techniques", AIAA Journal 6 (1968) 1596.
- 3) J.F.Mahoney, A.Y.Yahiku, H.L.Daley, R.D.Moore and J.Perel : "Electrohydrodynamic ion source", J.Appl.Phys. 40 (1969) 5101.
- 4) V.E.Krohn : "Electrohydrodynamic capillary source of ions and charged droplets", J.Appl.Phys. 45 (1974) 1144.
- 5) V.E.Krohn and G.R.Ringo : "Ion source of high brightness using liquid metal", Appl.Phys.Lett. 27 (1975) 479.
- 6) R.Clampitt and D.K.Jefferies : "Miniature ion sources for analytical instrument", Nucl.Instrum. Methods 149 (1978) 739.
- 7) R.J.Culbertson, T.Sakurai and G.H.Robertson : "Ionization of liquid metals, gallium", J. Vac.Sci.Technol. 16 (1979) 574.
- 8) L.W.Swanson, G.A.Schwind, A.E.Bell and J.E.Brady : "Emission characteristics of gallium and bismuth liquid metal field ion sources", J.Vac.Sci.Technol. 16 (1979) 1864.
- 9) A.Wagner and T.M.Hall : "Liquid gold ion source", J.Vac.Sci.Technol. 16 (1979) 1871.
- 10) R.L.Seliger, J.W.Ward, V.Wang and R.L.Kubena : "A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size", Appl.Phys.Lett. 34 (1979) 310.
- 11) K.Gamo, T.Ukegawa, Y.Inomoto, K.K.Ka and S.Namba : "B, As and Si field ion sources", Jap.J.Appl.Phys. 19 (1980) L595.
- 12) K.Gamo, T.Ukegawa, Y.Inomoto, Y.Ochiai and S.Namba : "Liquid metal alloy ion sources for B, Sb, and Si", J.Vac.Sci.Technol. 19 (1981) 1182.
- 13) V.Wang, J.W.Ward and R.L.Seliger : "A mass-separating focused-ion-beam system for maskless ion implantation", J.Vac.Sci.Technol. 19 (1981) 1158.
- 14) T.Ishitani, A.Shimase and H.Tamura : "Carbon needle emitter for boron and aluminum ion liquid-metal-ion sources", Jap.J.Appl.Phys. 21 (1982) L277.
- 15) T.Ishitani, K.Umemura and H.Tamura : "Development of phosphorus liquid-metal-ion source", Jap.J.Appl.Phys. 23 (1984) L330.

- 16) K.Umemura, Y.Madokoro, S.Shukuri, T.Ohnishi and T.Ishitani : "Phosphorous liquid metal ion source using a Pt-P-Sb alloy", J.Vac.Sci.Technol. A6 (1988) 2457.
- 17) W.M.Clark, R.L.Seliger, M.W.Utlaut, E.A.Bell, L.W.Swanson, G.A.Schwind and J. B.Jergenson : "Long-lifetime, reliable liquid metal ion sources for boron, arsenic, and phosphorus", J.Vac.Sci.Technol. B5 (1987) 197.
- 18) K.Umemura, Y.Kawanami and T.Ishitani : "Development of an arsenic liquid-metal ion source", Nucl.Instrum. Methods B37/38 (1989) 208.
- 19) E.Miyauchi, H.Hashimoto and T.Utsumi : "Au-Si-Be liquid metal ion source for maskless ion implantation", Jap.J.Appl.Phys. 22 (1983) L225.
- 20) K.Gamo, T.Matsui and S.Namba : "Characteristics of Be-Si-Au ternary alloy liquid metal ion sources", Jap.J.Appl.Phys. 22 (1983) L692.
- 21) G.Taylor : "Disintegration of water drops in an electric field", Proc. of the Royal Society A280 (1964) 383.
- 22) R.Gomer : "On the mechanism of liquid metal electron and ion sources", Appl.Phys. 19 (1979) 365.
- 23) R.J.Culbertson, G.H.Robertson, Y.Kuk and T.Sakurai : "Atom-probe field-ion microscopy of a high intensity gallium ion source", J.Vac.Sci.Technol. 17 (1980) 203.
- 24) D.R.Kingham : "The post-ionization of field evaporated ions: a theoretical explanation of multiple charge states", Surface Science 116 (1982) 273.
- 25) P.Sudraud, C.Colliex and J.van de Walle : "Energy distribution of EHD emitted gold ion", J.Phys.Lett. 40 (1979) L207.
- 26) 日本金属学会編 : " 金属データブック" 、丸善 (1974).
- 27) V.E.Roeschel, O.Loebich and C.J.Raub : "Das Zustandsdiagramm Niob-Gold", Z.Metallkde. 64 (1973) 359
- 28) J.Ishikawa and T.Takagi : "Impregnated-electrode-type liquid metal ion source", J.Appl.Phys. 56 (1984) 3050.
- 29) S.Nagamachi, Y.Yamakage, M.Ueda, H.Maruno and J.Ishikawa : "Focused ion-beam direct deposition of metal thin film", Rev.Sci.Instrum. 67 (1996) 2351.
- 30) S.Nagamachi, Y.Yamakage, M.Ueda, H.Maruno, K.Shinada, Y.Fujiyama, M.Asari and J.Ishikawa : "Focused ion beam direct deposition of superconductive thin film", Appl.Phys.Lett. 65 (1994) 3278.

- 31) Y.Yamakage, S.Nagamachi, H.Maruno, M.Ueda, S.Sugimoto, M.Ueda, M.Asari and J.Ishikawa : "Nb alloy liquid metal ion sources", Proc. of BEAMS 1992 (1992) 89.
- 32) American Society for Metals : "Structures and phase diagrams", Metals Handbook, eighth edition, Vol.8 (1973).
- 33) S.Nagamachi, M.Ueda, H.Sakakima, M.Satomi and J.Ishikawa : "Giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers fabricated by focused ion-beam direct deposition", J.Appl.Phys. 80 (1996) 4217.
- 34) A.Dixon, C.Colliex, R.Ohana, P.Sudraud and J.V. de Walle : "Field-ion emission from liquid tin", Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 865.

第4章 集束イオンビーム直接蒸着法で成膜した 薄膜の評価

4-1. 緒言

第2章、第3章において低エネルギー集束イオンビームの発生、直接蒸着法に用いるイオンの発生について述べてきた。本章では、そのようにして発生させたイオンビームを用いて薄膜を成膜し、イオンビーム蒸着（集束イオンビーム直接蒸着）に関する基礎的な物理量の取得とそれらの薄膜の基本的な特性の測定に関して述べる。

イオンビーム蒸着に関して、報告されている基礎的な物理量の測定結果はあまりにも少ない。たとえば、入射したイオンの数に対する成膜した原子数の比（これをイオンビーム蒸着における付着確率と定義した）という、最も基礎的な物理量さえ、エネルギーの関数として実験的に求められている報告例はほとんどない状態である。したがって、基礎的な物理量の取得が、まず最初の課題であった。

集束イオンビーム直接蒸着法の特長の一つである微細なビーム径は、同時に作製が可能な試料の大きさに制限があることを示している。例えば、50 eVのAu⁺ビームの場合、ビーム電流密度が低下しない最大電流は10 nAであることは、第2章において述べた。この電流値は入射したイオンがすべて蒸着すると仮定すると、1秒間あたりおよそ1 μm³の蒸着速度に対応する。100 μm角で厚さが0.1 μmのパターンを作製するために必要な時間は17分程度であるが、10 mm角で厚さが0.1 μmのパターンを作製しようとするとは116日という非現実的な時間が必要になる。したがって、評価するために必要な試料の大きさがmm単位である評価手段は使用できない。しかし、100 μm程度の大きさで評価できるものであれば、同一基板上で条件を変えながら複数の評価用試料を連続して作製することが出来る。これは、基板毎に条件を変えながらおこなう評価と比較して実験条件の制御性、再現性および信頼性の点で優れている。つまり、基板の表面状態とか基板交換時における装置状態の変化に起因するような再現性上の問題点がないために、信頼性の高い測定結果を得ることが出来る。また、評価に要する手数、時間の点でもはるかに効率の良いものとなる。

本章では、直接蒸着法の付着確率のほか、直接蒸着法の最大の特長として期待される直接蒸着膜の純度、高純度の結果として期待されるバルク並の電気的特性、超伝導特性、およびイオンビーム蒸着において特異的な性質が期待される構造に関する評価結果について

述べる。

4-2. 付着確率

付着確率、すなわち入射したイオンビームの数に対する成膜した薄膜を構成する原子数の比は、前節で述べたようにイオンビーム蒸着においてイオンの電荷量から堆積された原子数を求めるために必要な、最も基本的な物理量である。蒸着膜の評価に先立ち、付着確率の測定をおこなった。

付着確率をS_{ibd}とおくとき、次のようにあらわされる。

$$S_{ibd} = \frac{N_{\text{atom}}}{N_{\text{ion}}} . \quad (4-1)$$

ここで、N_{ion}は基板上に入射したイオン数、N_{atom}は基板上に成膜した原子数である。さらにこれらは、V_{film}を成膜した薄膜の体積 [m³]、D_{film}を薄膜の原子密度 [atoms/m³]、Iをイオン電流値 [A]、tをイオン照射時間 [s]、qをイオンの電荷 [C] とおくとき、次のようにあらわされる。

$$N_{\text{atom}} = V_{\text{film}} \times D_{\text{film}} . \quad (4-2)$$

$$N_{\text{ion}} = \frac{I \times t}{q} . \quad (4-3)$$

付着確率の測定のために、大きさがおおよそ30 μm角、厚みが0.1～1 μmのパッド状の試料を蒸着エネルギーを変えて作製した。体積は、面積を光学顕微鏡像より読みとり、厚みを段差計（Dektak）により測定し、両者を掛け合わせて求めた。蒸着した薄膜の原子密度にはバルク金属の値を代入した。後に述べるように、この仮定は厳密な物理量としての付着確率を求めるためには精度を落とすものであるが、照射した電荷量より成膜した体積を求めるためには不都合が生じない、むしろ実用的な目的に添うものである。図4-1に、実際に作製した試料の光学顕微鏡写真を示す。このように蒸着エネルギーのみを変えた複数の試料を連続して同じ基板上に作製することが出来る。

このようにして測定したAu⁺、Cu⁺の付着確率測定結果を図4-2に、Al⁺、Nb²⁺の測定結果を図4-3に示す^{1～3)}。蒸着エネルギーに対して付着確率はほぼ単調に減少している。付着確率が0になるエネルギーを、イオンビーム蒸着における臨界エネルギーと呼ぶが、Au⁺では～210 eV、Cu⁺については～230 eV、Al⁺に

については $\sim 800\text{ eV}$ 、 Nb^{2+} については $\sim 1300\text{ eV}$ という結果が得られた。他のイオン種については、測定点が少ないため、粗い傾向しかわかっていないが、 Si^+ は Al^+ に近く、 Co^{2+} は Nb^{2+} と Al^+ の間であった。

$50\sim 1000\text{ eV}$ のエネルギー領域においては、蒸着とスパッタリングの競合により付着確率が決定されるものと考えられる。したがって、自己スパッタリング収率（入射した1個のイオンに対して同種原子がスパッタリングされる原子数）を Y_{ss} とおくとき、付着確率（ S_{ibd} ）は次のようにあらわされると考えられる。

$$S_{ibd} = 1 - Y_{ss} \quad (4-4)$$

すなわち、臨界エネルギーは、 Y_{ss} が1となるエネルギーに対応する。スパッタリング収率として報告されている実測値^{4, 5)}によれば、臨界エネルギーは、 Au^+ では $150\sim 170\text{ eV}$ 、 Cu^+ については $180\sim 200\text{ eV}$ 、 Al^+ については $550\sim 800\text{ eV}$ であり、著者の測定値に近い結果となっている。 Nb については 10 keV 以上の実測値に対する外挿値⁴⁾として 2.2 keV しかないため、比較は意味がなく、むしろ得られた結果が初めての実測値であると言ふべきであろう。スパッタリング収率の測定には通常ターゲットの重量変化を計測するため²⁾その精度には限界があり、また低エネルギー領域における残留ガスの取り込みには考慮を払っていないため、低エネルギー領域においてより確度の高いと思われる計測結果が得られた。なお、これらの測定には Si 基板を用いている。厳密にはこれらの測定値は Si 上に第1層が付着する確率と第2層以後が付着する確率（これが求める付着確率である）が分離されず重畳されたものである。しかし、試料は十分な厚さをもつために第1層の影響は薄められているものと思われる。

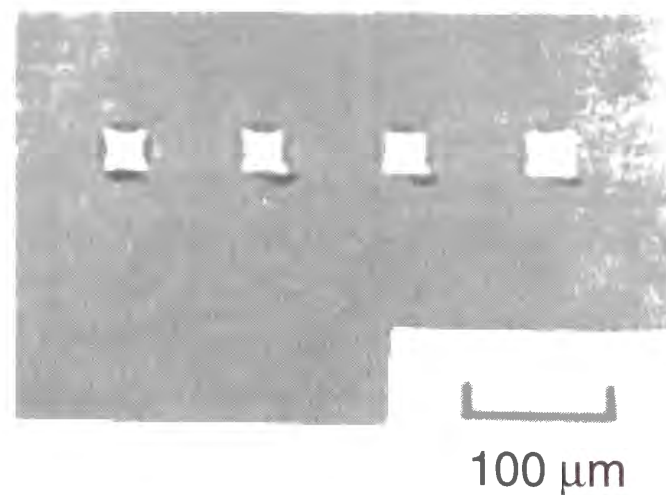


図4-1. 付着確率測定のために作製した試料例

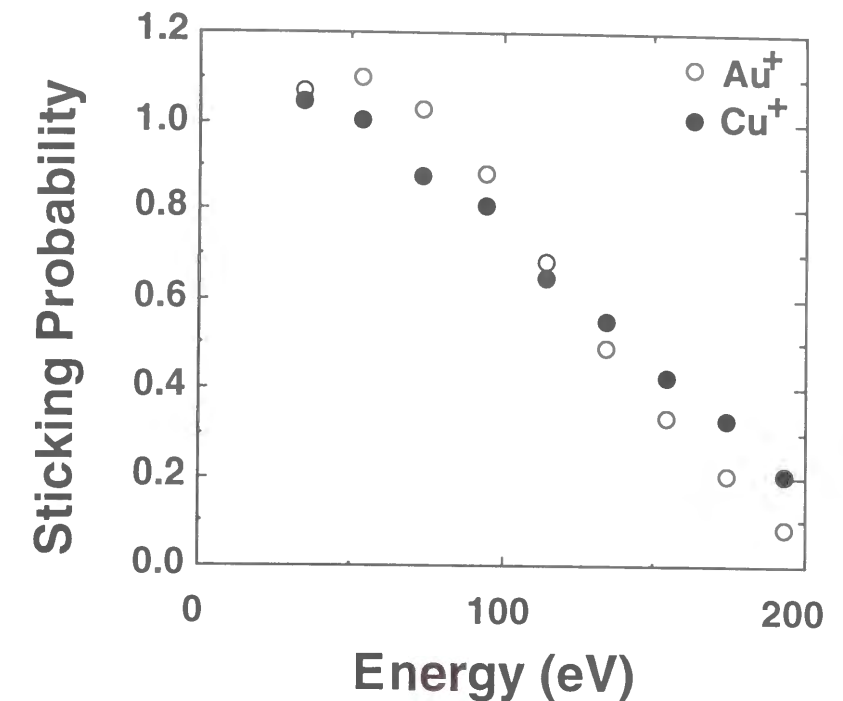


図4-2. 金および銅の付着確率測定結果

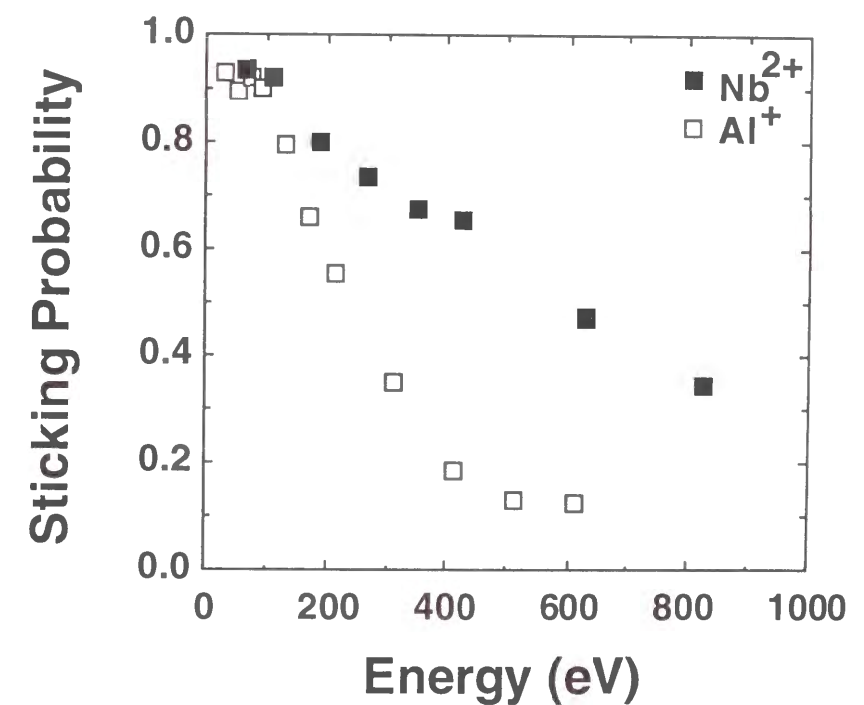


図4-3. アルミニウムおよびニオブの付着確率測定結果

図4-2において見られるように、低エネルギー側で付着確率が1を超えている結果が得られている。たとえば54 eVのAu⁺ビームの付着確率は最も大きく、1.09である。その原因は、付着確率を求める過程において、バルク金属の原子密度を仮定したことにあるものと考えられる。その証明のために、54 eVのAu⁺ビームを用いて成膜した試料の原子密度の測定をおこなった。原子密度は、単位面積当たりの原子数と試料の厚さが正確にわかれば求めることができる。そこで、単位面積当たりの原子数（重さ）をラザフォード後方散乱（Rutherford Back Scattering）法により、厚さを透過電子顕微鏡像により測定した。ラザフォード後方散乱法において得られた測定結果を図4-4に示す。横軸は後方散乱イオンのエネルギーに対応し、縦軸は散乱イオンの計数値を示す。用いたイオン種はHe⁺でエネルギーは2 MeV、測定した散乱角は170°である。図4-4で計測されているAuの測定結果を、単位面積あたりの原子数を仮定した弾性散乱に基づく理論計算で合わせ、求められた単位面積あたりの重さは、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ であった。同じ試料により測定した透過電子顕微鏡像を図4-5に示す。これにより求められたAu膜の厚さは、 $280 \pm 10 \text{ nm}$ であった。この厚さで単位面積あたりの重さを割ると、 $17.9 \pm 0.6 \text{ g/cm}^3$ が得られた。この値はバルクAuの値である19.28よりも4～11%小さい。この補正を54 eVのAu⁺ビームの付着確率におこなうと、 1.01 ± 0.04 となり、誤差の範囲で1になる。

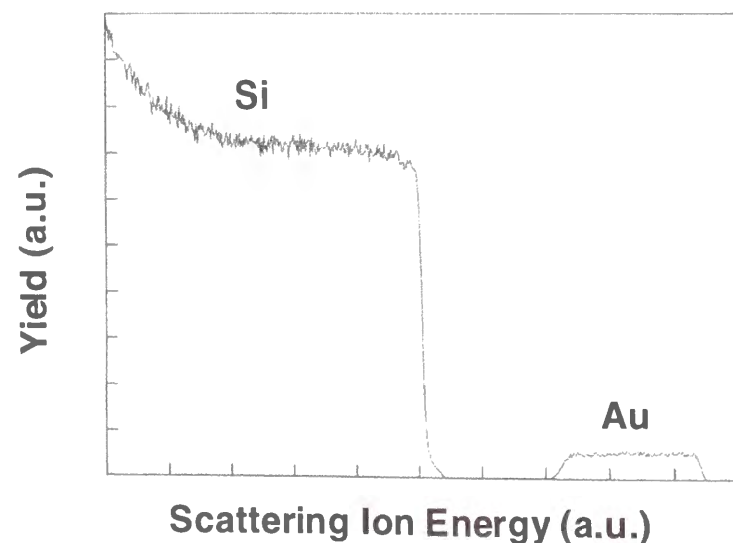


図4-4. ラザフォード後方散乱法において得られたAu試料のスペクトル

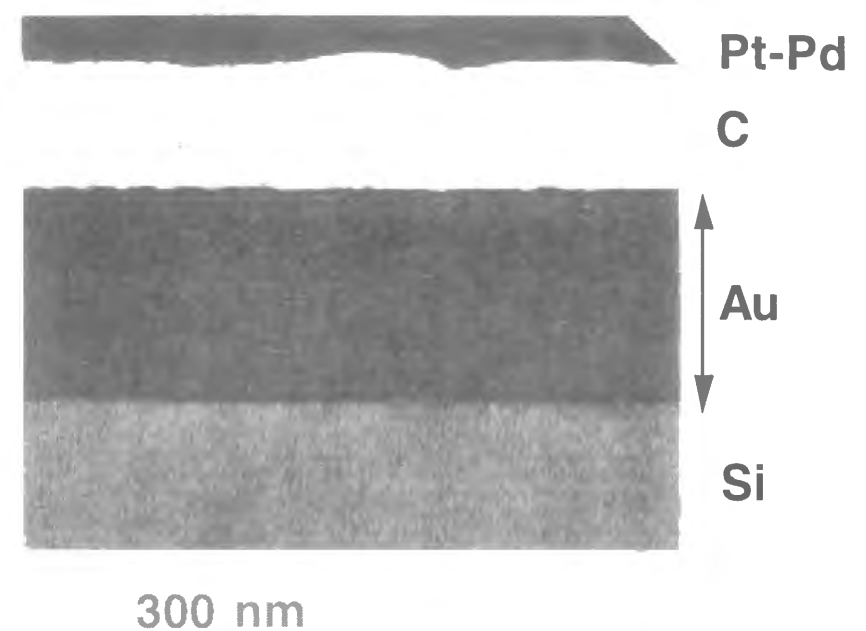


図4-5. Au試料の透過電子顕微鏡像

4-3. 蒸着膜の純度

成膜した薄膜の純度に関しては、第1章において述べたように、イオンビーム蒸着法に対して集束イオンビーム直接蒸着法が持つ非常に際立った特長が期待される点である。Si基板上に大きさ $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 、厚さ $0.4 \mu\text{m}$ のパターンを54 eVのAu⁺ビームを用いて作製し、オージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy）および2次イオン質量分析法により組成の分析をおこなった。

図4-6は、Ar⁺ビームによりスパッタエッチングをおこないながら測定したオージェ電子分光の測定結果である³⁾。横軸のスパッタリング時間は、深さに対応する。縦軸は、Au、C、Oの各元素に対応するオージェ電子のピーク高さを示す。残留ガスに起因するものと予想されるC、Oの混入は最表面への付着とみられる有意値以外はバックグラウンド程度であった。しかし、オージェ電子分光法における検出限界は一般に0.1%～1%程度であるため、オージェ電子分光法よりも検出限界が数桁小さい2次イオン質量分析法による測定をおこなった。

図4-7は、オージェ電子分光法に用いたものと同じ条件で作製した試料を2次イオン質量分析法で分析した結果を示す³⁾。分析に用いた1次イオンはCs⁺、検出した2次

イオンはAu⁺、O⁺、C⁺、およびSi⁺である。C、Oは最表面、およびSi基板とAu層の界面でAuより2桁程度少ない量が計測されているが、Au層の中では最表面からのテイル以上の有意な量は検出されていない。定量的な分析をするためには、標準試料を用いて2次イオンの生成効率を補正する必要があるが、標準試料は用いていない。そのため、この結果より定量的な議論をすることは出来ないが、もしAu⁺、O⁺、C⁺の生成確率が同じであると仮定すると、O、Cともおよそ100 ppm以下となる。

第1章において述べたように、残留ガスからの不純物の取り込みは、真空度、電流密度、残留ガスおよびイオンビームの付着確率が与えられれば、式(1-6)により評価することができる。残留ガス圧を試料作製時の真空度 1×10^{-6} Pa、電流密度を 200 A/m^2 (20 mA/cm^2)、残留ガスおよびイオンビームの付着確率を1とおくとき、求められる不純物濃度は 3×10^{-5} (30 ppm)であり、オージェ電子分光法および2次イオン質量分析法により測定した結果と矛盾しない。

このように、集束イオンビーム直接蒸着法の特長である高純度成膜が予想通りに実現することを証明した。

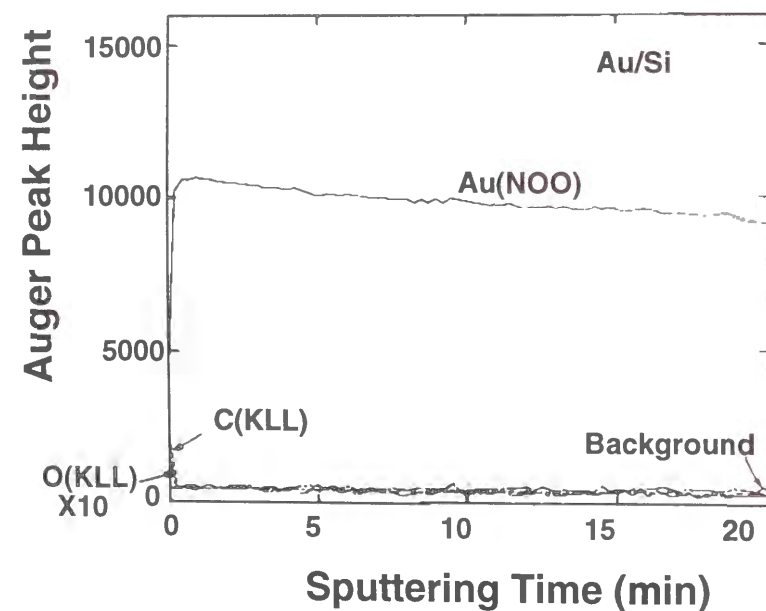


図4-6. オージェ電子分光法により測定した金試料の組成（深さ方向の分布）

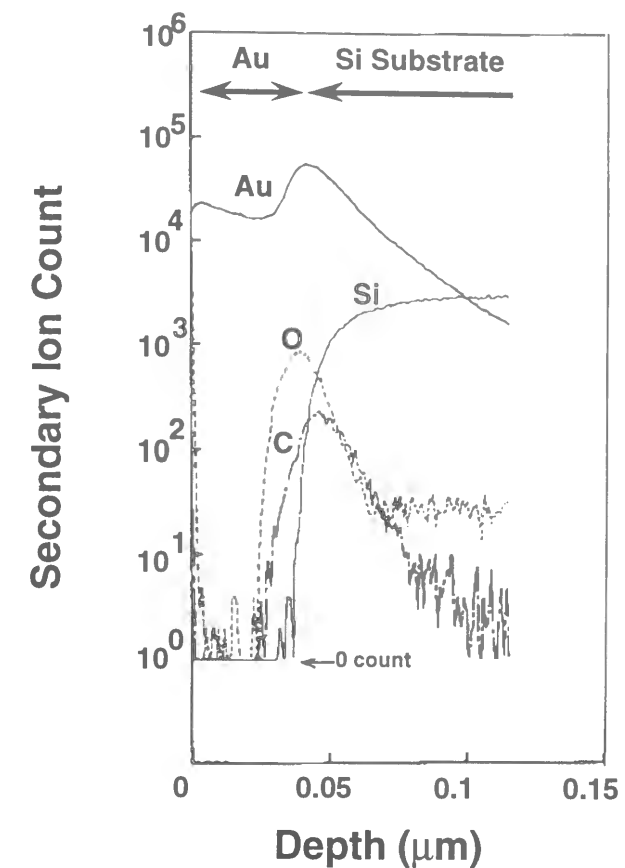


図4-7. 2次イオン質量分析法により測定した金試料の組成（深さ方向の分布）

4-4. 蒸着膜の電気的特性

4-4-1. 抵抗率の測定

集束イオンビーム直接蒸着膜の電気的特性の評価として、抵抗率の測定をおこなった。前節において述べたように、非常に高純度の成膜が可能であるので、高純度のバルク金属に近い値が得られるものと予想できる。抵抗率の測定には、半絶縁性のGaAs基板を用い、集束イオンビームにより被測定対象である線状の試料をまず成膜し、引き続いて探針を当てるための4個のパッド状電極をも集束イオンビームにより成膜した。このような手法により、被測定対象と測定用のパッド状電極を完全に一体で作製することが出来るので、接触抵抗は全くなく、きわめて再現性の良い測定が可能となった。

図4-8に、測定に用いた試料の例を示す。同じ基板上でエネルギーのみを変更しつ

つ、複数の試料を作製し、蒸着エネルギーが抵抗率におよぼす影響の評価をおこなった。測定は、 Au^+ 、 Cu^+ 、および Al^+ についておこなった。 Au^+ の試料は、線幅 $\sim 10\ \mu\text{m}$ 、厚さ $0.08\sim 0.39\ \mu\text{m}$ 、蒸着エネルギーは $34\sim 194\ \text{eV}$ 、 Cu^+ は線幅 $8\sim 9\ \mu\text{m}$ 、厚さ $0.10\sim 0.16\ \mu\text{m}$ 、蒸着エネルギー $54\sim 194\ \text{eV}$ 、 Al^+ は線幅 $7\sim 11\ \mu\text{m}$ 、厚さ $0.08\sim 0.11\ \mu\text{m}$ 、蒸着エネルギー $54\sim 314\ \text{eV}$ であった。蒸着エネルギーに対するこれらの測定結果を図4-9に示す^{1, 3)}。蒸着エネルギーが高い方が、少し抵抗率が小さくなっているように見えるが、明らかではない。 Au の抵抗率はバルク値($2.4\ \mu\Omega\text{cm}$)の $1.5\sim 1.6$ 倍程度、 Cu の抵抗率はバルク値($1.72\ \mu\Omega\text{cm}$)の $1.2\sim 1.5$ 倍程度、 Al の抵抗率は少し大きくバルク値($2.75\ \mu\Omega\text{cm}$)の $2.2\sim 2.7$ 倍となっている。

金属の抵抗率を決定するのは、格子振動による電子散乱、不純物や欠陥による電子散乱および結晶粒界や薄膜表面における電子散乱である。バルク金属と比較して、高純度であるにもかかわらず抵抗率が大きくなっているのは、結晶粒界や欠陥等による電子散乱に起因するものと思われる。膜厚に関しては、抵抗率に影響を及ぼすとされている厚さ($< 0.8\ \mu\text{m}$)⁶⁾以上であるので無視できるものと思われる。結晶粒界における電子散乱の影響は必ずしも定量的に明らかにされているわけではないが、結晶粒径が平均自由行程の10倍以下になると無視できない影響が出ることが解析的に示されている⁷⁾。4-6節において述べるが、透過電子顕微鏡による観察の結果、 Au 薄膜の結晶粒径は $30\sim 100\ \text{nm}$ 程度であり Au における自由電子の平均自由行程($\sim 50\ \text{nm}$)⁶⁾に近い値であるため、抵抗率が増大したものと思われる。 Cu 、 Al に関しても、同様な理由によるものと思われる。

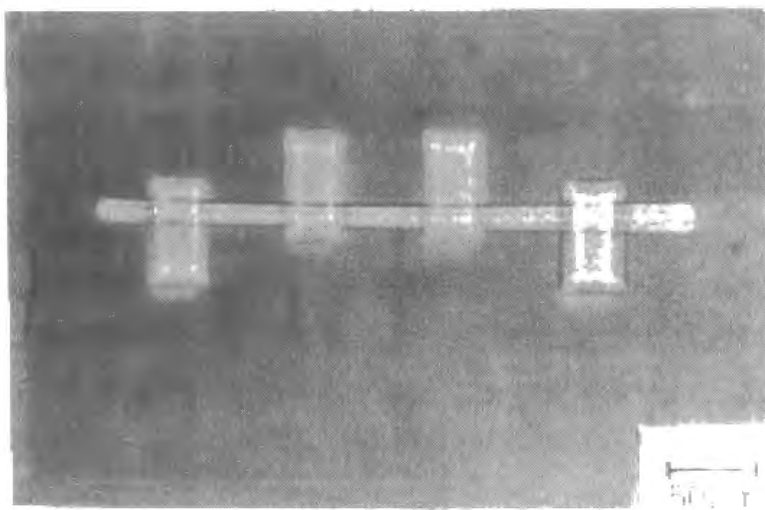


図4-8. 抵抗率の測定に用いた試料例 (光学顕微鏡写真)

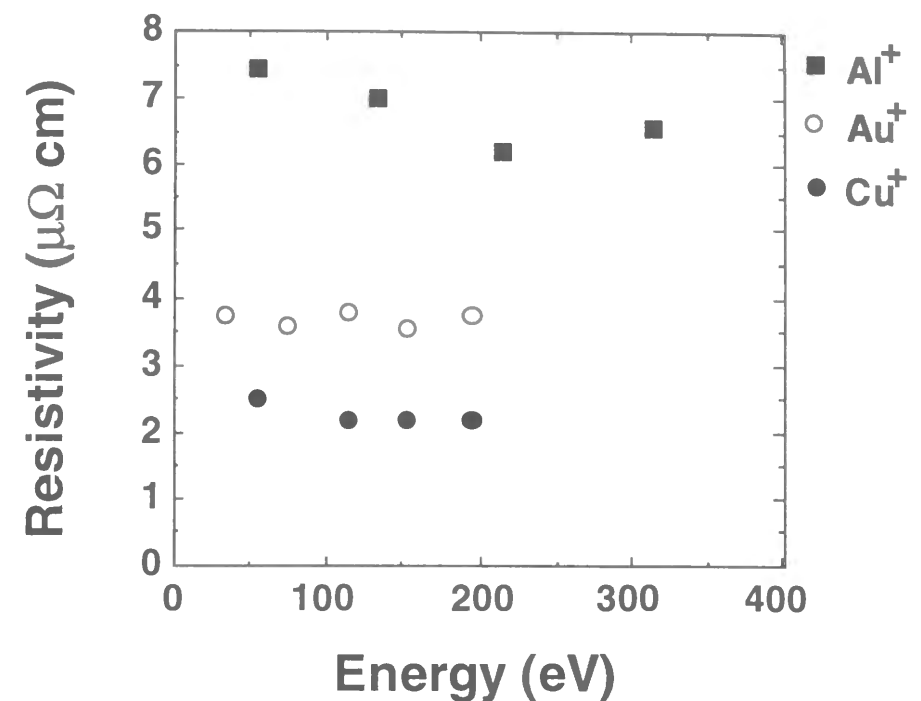


図4-9. 蒸着エネルギーと抵抗率の関係

4-4-2. ショットキー接合の作製

半導体上に金属を成膜すると、多くの場合 (仕事関数の組み合わせにより決定される)、界面にショットキー接合 (Schottky junction) と呼ばれる仕事関数の差より生じるエネルギーの障壁が形成される。整流作用が生じるため、ダイオードや電界効果トランジスタに用いられる。集束イオンビーム直接蒸着法により有効なショットキー接合が形成されることを確認するために、 GaAs MESFET のゲート電極を直接蒸着法により成膜し、その特性を測定した。図4-10に試料作製の手順を示す。半絶縁性の GaAs 上に厚さ $200\ \text{nm}$ の n 型の活性層を持つ基板をメサ型にエッチングする。次に、 $\text{Au}/\text{Ni}/\text{Au-Ge}$ を成膜し、リフトオフによりソース電極 (source electrode) とドレイン電極 (drain electrode) を形成する。次に加熱処理によりこれらの電極と活性層間の抵抗性接合 (ohmic contact) を形成する。最後に $50\ \text{eV Au}^+$ 集束イオンビームによりゲート電極 (gate electrode) を形成し評価に用いる試料を作製した。また、参照用として Au/Ti の蒸着とリフトオフによるゲート電極を持つものの作製もおこなった。図4-11に作製した試料の光学顕微鏡像を示す。図4-12に測定したトランジスタの特性結果の例を示す。この結果は参照用に作製した試料とほぼ同じものであり、集束イオン

ビーム直接蒸着法が能動的な素子の作製にも有効な手法であることが明らかになった。

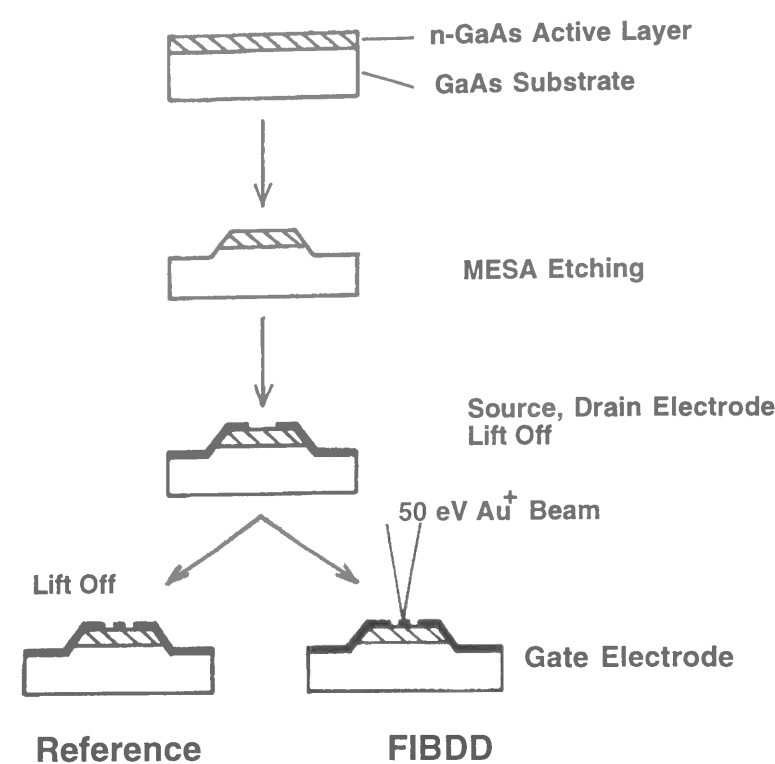


図4-10. GaAs MESFET 試料作製手順

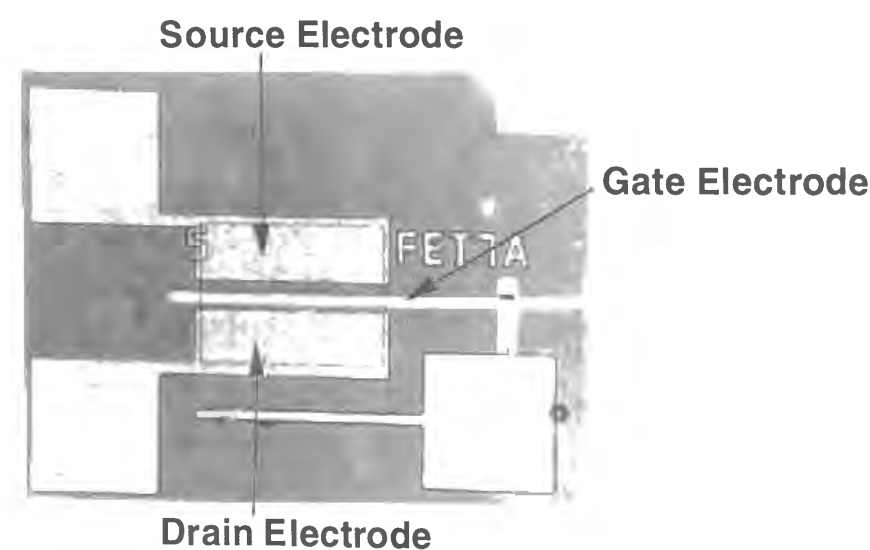


図4-11. GaAs MESFET 試料例

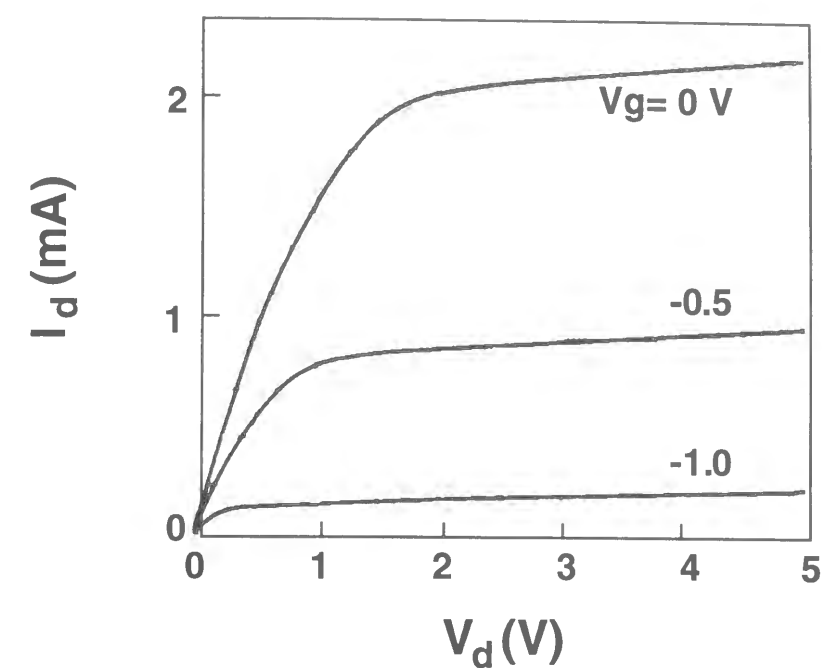


図4-12. トランジスタ特性測定結果例

4-5. 蒸着膜の超伝導特性

集束イオンビーム直接蒸着法の最大の特長である高純度成膜は、膜中の不純物濃度（酸素濃度）により臨界温度、臨界電流密度といった超伝導特性が大きく影響されるNbの超伝導薄膜の成膜に直接蒸着法が適していることを示唆している。蒸着エネルギー、残留ガス圧、ビーム電流密度（蒸着速度）を変えながらNb薄膜を成膜し、臨界温度の測定をおこなった。測定に用いた試料は、次のような手順で作製した。まずSi基板上にスパッタ蒸着法によりNb薄膜を成膜し、リソグラフィーによりそれぞれがパッド状電極に接続された平行な線状電極（線幅6 μ m、間隔4 μ m、厚み50 nm）を作製する。次に減速したNb²⁺ビームを平行線状パターンに交差するように走査し、被測定対象のNb試料を作製する。このNb試料の線幅は1~5 μ m、厚さは30~50 nm程度である。蒸着エネルギーを108~428 eVで、残留ガス圧を1.9~9.8 $\times 10^{-7}$ Paの範囲で適当に選択しながら複数の試料を作製し、液体ヘリウム容器中において4探針法で抵抗を測定した。温度の測定はGeの抵抗温度計を用いた。測定に用いた試料の写真例を図4-13に示す。

このようにして測定した直接蒸着Nb試料の臨界温度と蒸着条件の関係を図4-14に

示す^{2, 3)}。横軸のPは、式(1-6)で定義される不純物濃度であり、残留ガスの付着確率は1と仮定してある。蒸着エネルギーの臨界温度に対する影響は観察されなかった。Pの値が0.03~0.2の範囲にある試料は、膜厚の均一性を重視するあまり高速で繰り返し走査しながら成膜をおこなったため、実効的な成膜速度がビーム電流密度により決まる成膜速度と比べ1/10~1/20に低下した結果である。また、イオン源から引き出されたビームのうち、Nb²⁺の成分比が3~5%と小さいため得られる電流密度が成分比に比例して小さいこともPが比較的大きな値となっている一因である。この結果より、Pが0.1よりも充分小さくなるように蒸着の条件を適当に設定すれば、バルクのNbの臨界温度(9.3 K)に近い臨界温度のNb薄膜を成膜することができることを示している。

バルクのNbにおいては、不純物としての酸素濃度と臨界温度の間には、原子数で1%の混入により0.93 K臨界温度が低下する関係が報告されている⁸⁾。この関係で図4-14の測定結果を再現したのが図中の実線である。横軸は図の上部に示されている酸素濃度である。横軸の上部酸素濃度と下部Pの関係は、式(1-6)のうち、残留ガスの付着確率を0.2とすれば一致する。残留ガスの成分は、4重極質量分析器により分析した結果、主成分はH₂Oであった。したがって、Nb成膜中において入射したH₂O気体のうち、酸素原子が膜中に取り込まれる確率が0.2であるという結果が得られたわけである。

臨界温度がバルク値(9.3 K)よりも若干低めになっているのは、膜厚の影響と思われる。スパッタリング成膜法により成膜したNbに関する報告⁹⁾によれば、200 nmの膜厚においてほぼ臨界温度はバルク値となるが、30~70 nmにおいては8.2~8.7 Kとなっており、この結果とほぼ一致しているためである。

膜質の評価をする手段として、室温における抵抗率と極低温における抵抗率の比を用いる方法がある。前節において述べた金属の抵抗率を決定する3要因、すなわち格子振動による電子散乱、不純物による電子散乱および結晶粒界や欠陥等における電子散乱のうち、後の2要因が寄与している割合を測定し、膜質を評価するものである。集束イオンビーム直接蒸着法により成膜したNb薄膜の場合、室温と10 Kにおける抵抗率の比は、P<0.1の条件で成膜したのものに関しては2.5~3.1であり、この値は電子ビーム蒸着法で成膜したNb薄膜における値¹⁰⁾、およびスパッタリング蒸着法により成膜したNb薄膜の膜厚30~70 nmにおける値⁹⁾とほぼ同じものであった。P>0.1で成膜したのものに関してはその値は~1.5であった。

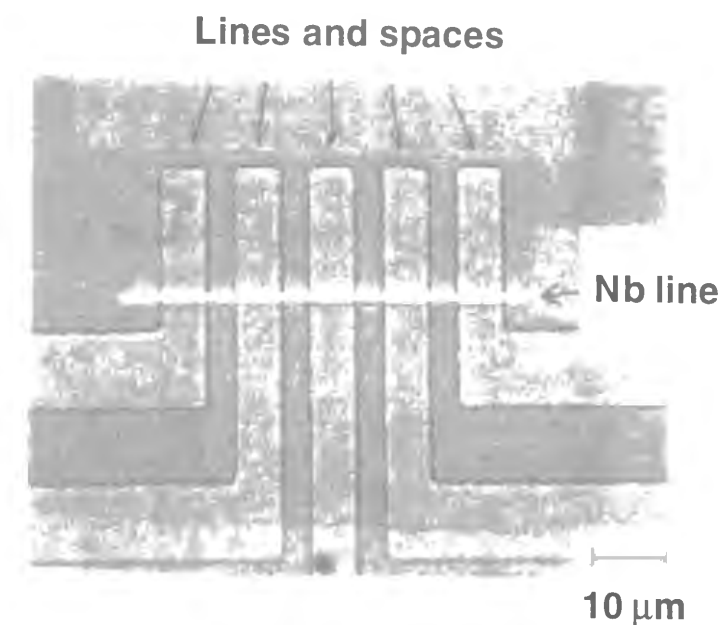


図4-13. 臨界温度測定に用いたNb試料例(光学顕微鏡写真)

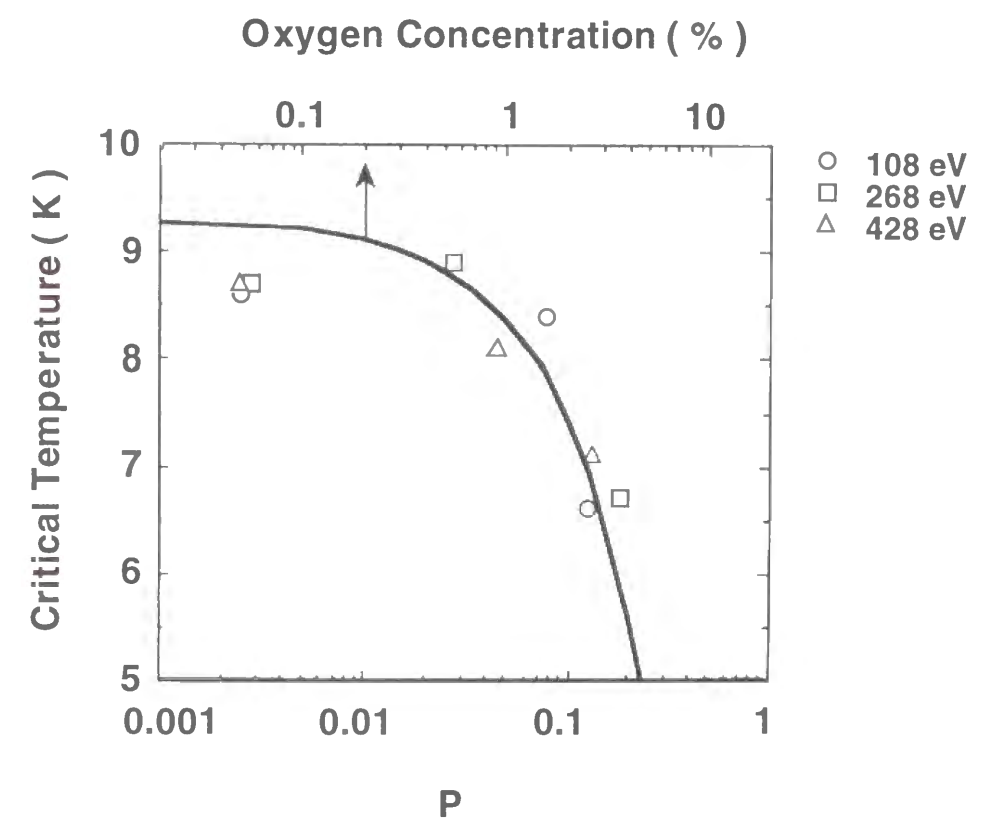


図4-14. Nb試料の臨界温度と蒸着条件の関係

4-6. 蒸着膜の結晶構造

集束イオンビーム直接蒸着法により成膜した薄膜の結晶構造を、集束電子線を用いた反射高速電子回折法 (Reflection High-Energy Electron Diffraction)、透過電子顕微鏡像およびX線回折法により解析した。

Si (110) 基板上に、54 eVのAu⁺ビームを用いて大きさがおよそ100 μm × 100 μm、厚さが0.4 μmの試料を作製し、集束した電子線を用いて反射高速電子回折法により試料表面を観察した。その結果、スポット状の回折パターンも、ストリーク状の回折パターンも観測されなかった。この結果は、最表面がアモルファスに近い構造になっていることを示しているものと解釈している。

同様に、Si基板上に54 eVのAu⁺ビームを用いて成膜した試料 (4.2節の図4-4、図4-5の試料と同じものである) を用いて、透過電子顕微鏡により断面の構造を観察した。図4-15に得られた透過電子顕微鏡像を示す。結晶粒径が30~100 nmの多結晶構造である。スパッタリング成膜法において観察されることの多い柱状構造は観察されていない。Au層とSi層の界面よりAu側に10 nmほどの位置にごく薄い中間層が存在する。また、Au/Si界面は数nm程度の平坦度の乱れが生じている。50 eV程度のエネルギーを持つイオンによる成膜では、界面に1~数原子層の界面混合層が形成されることが予想されるが、薄い中間層が界面混合層であり、Au原子がSi原子層に10 nm程度浸透していると解釈することもできる。

Si基板上に54 eVのエネルギーのAu⁺ビームを用いて成膜した、大きさが150 μm × 400 μm、厚さが0.8 μmのAu試料を用いて測定したX線回折の結果を図4-16に示す。測定は試料表面に対するX線の入射角を15° および20° に固定し、位置検出型のX線検出器により20° ~ 140° の範囲を同時検出することによりおこなった。その結果、入射角20° においてAuの(220)に相当する部分に回折線が得られた。これは、入射角15° においては認められない。この測定結果は断片的であり、X線入射角を連続的に変化させた場合にAu(220)回折線がどの範囲で出現しているか不明であるし、Auの他の方位に対応する回折線も得られていないために、これだけで断言することはできないが、成膜したAuの結晶粒がかなり偏った配向をしているか、あるいはたまたま大きな結晶粒が成長したものであると思われる。図4-15に示した結果を考慮すると、前者の可能性が大きいと思われる。

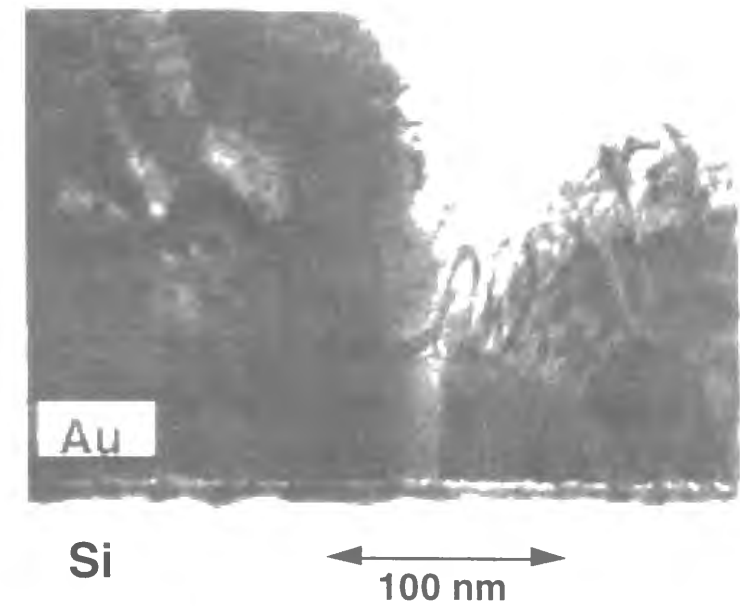


図4-15. Au試料の透過電子顕微鏡像

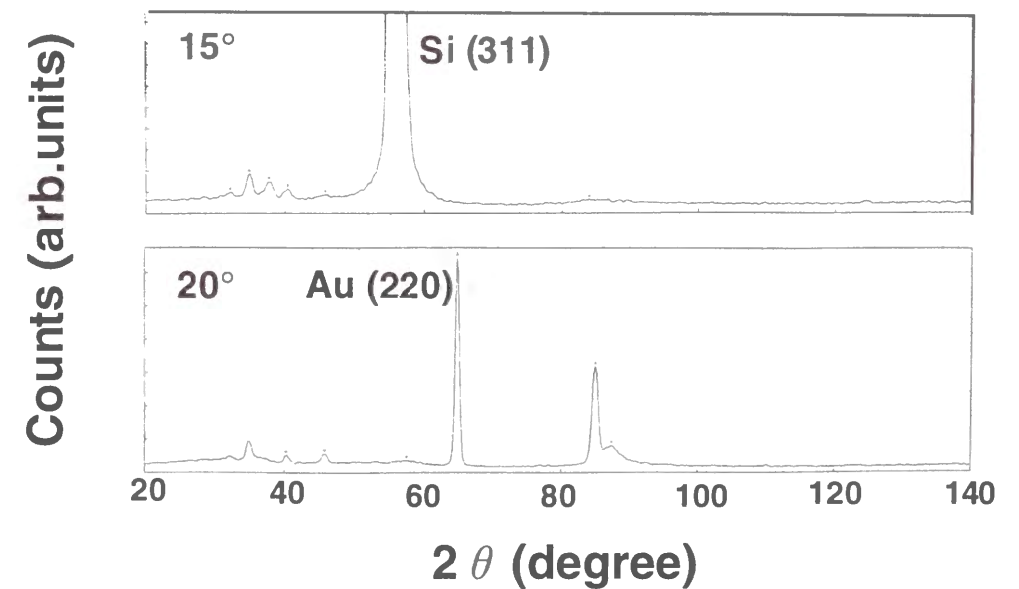


図4-16. Au試料のX線回折結果

4-7. 結言

低エネルギー集束イオンビームにより金属薄膜を成膜し、イオンビーム蒸着法において最も基礎的な物理量である付着確率の測定、集束イオンビーム直接蒸着法に期待される最大の特長である高純度成膜の確認、高純度成膜の結果として期待されるバルク並の電気特性、超伝導特性、およびイオンビームのエネルギーの効果が反映されるものと期待される蒸着膜の構造に関して評価をおこなった。その結果、イオンビーム蒸着における付着確率に関してはエネルギーの関数として現在までに発表されている測定結果よりもより確度の高い精密な測定結果を得ることができた。低エネルギー側で1を超える結果も得られたが、原子密度の測定の結果で補正すると誤差の範囲で1になることを確認した。純度に関してはオージェ電子分光法と2次イオン質量分析法を用いてAu試料の分析をおこない、電流密度と残留ガス圧から予想される純度と矛盾しない高純度が達成されていることを確認した。この結果により、集束イオンビーム直接蒸着法が高純度薄膜を作製することのできる新しい手法であることを証明した。電気特性に関しては、Au、Cu、Alについて抵抗率を測定した結果、エネルギーに対する明瞭な依存性は認められなかったこと、バルク抵抗値の1.2～1.6倍(Au、Cu)、2.2～2.7倍(Al)という薄膜として実用上問題のない値であることを確認した。高純度であるにもかかわらず、バルク値と差が生じたのは、結晶構造に起因するものと思われる。超伝導特性に関しては、Nbの臨界温度の測定をおこなった結果、エネルギーに対する依存性は認められないこと、8.5～9 Kという実用に足る臨界温度を持つことを確認した。蒸着膜の結晶構造に関しては、反射高速電子回折法、透過電子顕微鏡像およびX線回折法により解析した結果、最表面はアモルファスに近い構造であること、結晶粒径が30～100 nmの多結晶であること、各結晶粒は偏った配向をしている可能性があることなどがわかった。

以上の結果は、まだまだ断片的であり集束イオンビーム直接蒸着膜の基本的な特性全体を明らかにしたとは言えないものの、高純度という特長を確認し、応用研究をすすめる上で必要な最小限の特性確認をおこなうことができた。

第4章の参考文献

- 1) S.Nagamachi, Y.Yamakage, H.Maruno, M.Ueda, S.Sugimoto, M. Asari and J.Ishikawa : "Focused ion beam direct deposition of gold", Appl.Phys.Lett. 62 (1993) 2143
- 2) S.Nagamachi, Y.Yanakage, M.Ueda, H.Maruno, K.Shinada, Y.Fujiyama, M.Asari and J.Ishikawa : "Focused ion beam direct deposition of superconductive thin film", Appl.Phys.Lett. 65 (1994) 3278
- 3) S.Nagamachi, Y.Yamakage, M.Ueda, H.Maruno and J.Ishikawa : "Focused ion-beam direct deposition of metal thin film", Rev.Sci.Instrum. 67 (1996) 2351
- 4) N.Matsunami, Y.Yamamura, Y.Itikawa, N.Itoh, Y.Kazumata, S.Miyanaga, K.Morita and R.Shimizu : "Energy Dependence of Sputtering Yields of Monatomic Solids", IPP Nagoya Univ. Report IPPJ-AM-14 (1980).
- 5) W.H.Hayward and A.R.Wolter : "Sputtering Yield Measurements with Low-Energy Metal Ion Beams", J.Appl.Phys. 40 (1969) 2911.
- 6) K.L.Chopra, L.C.Bobb and M.H.Francombe : "Electrical Resistivity of Thin Single-Crystal Gold Films", J.Appl.Phys. 34 (1963) 1699.
- 7) A.F.Mayadas and M.Shatzkes : "Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films : the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces", Phys.Rev. B1 (1970) 1382.
- 8) W.DeSorbo : "Effect of Dissolved Gases on Some Superconducting Properties of Niobium", Phys.Rev. 132 (1963) 107.
- 9) S.A.Wolf, J.J.Kennedy and M.Nisenoff : "Properties of superconducting rf sputtered ultrathin films of Nb", J.Vac.Sci.Technol. 13 (1976) 145.
- 10) Y.Asada and H.Nose : "Superconductivity of Niobium Films", J.Phys.Soc.Jpn. 26 (1969) 347.

第5章 集束イオンビーム直接蒸着法の応用

5－1．緒言

第4章において、集束イオンビーム直接蒸着膜の基本的な特性について評価をおこない、高純度で実用上十分な特性を持つ導電体、超伝導体として使用できることがわかった。したがって、このような薄膜としての有用性と、微細加工技術としての集束イオンビームの加工特性を併せ持つ集束イオンビーム直接蒸着法は、従来の手法によっては不可能であった加工方法も含めて広範囲な応用を可能にするものと期待することができる。そのような直接蒸着法によってのみ可能となるような応用方法について探索をおこない、候補となったいくつかの応用例について基礎実験を実施し有用性の評価をおこなった。この章においてはそれらの応用方法探索の結果あるいは経過について述べる。

具体的な応用例について述べる前に、ここで集束イオンビーム直接蒸着法の特長をもう一度整理してみる（次節で述べる絶縁物、曲面上への成膜も含む）。

- ①成膜と同時にパターニングが可能である。
- ②高純度成膜が可能（バルクに近い特性を持つ）。
- ③損傷、汚染が生じない。
- ④自由度の大きな3次元加工が可能である。
- ⑤エネルギーの調節により蒸着、エッチングを組み合わせた加工が可能である。
- ⑥複数のイオン種を組み合わせた加工が可能である。
- ⑦形状、膜厚の制御性が良い。
- ⑧付着力が強い。
- ⑨絶縁物上への成膜が可能である。
- ⑩曲面上への成膜が可能である。

これらの特長を生かした応用例として、回路修正への応用、弾性表面波素子への応用、超伝導量子干渉素子（Superconducting Quantum Interference Device：SQUID）への応用、磁気多層膜への応用および微小試料への電極形成を実用化に発展させる可能性を持つ候補として選択した。上記集束イオンビーム直接蒸着法の特長のうちどの項目がこれらの応用例に生かされているかという関係を表5－1に示す。

表5－1．直接蒸着法の特長と応用例の関係

直接蒸着法の特長	応用例
①②③④⑤ ⑧⑨	回路修正への応用
①②③④⑤⑥⑦⑧⑨	弾性表面波素子への応用
①② ⑤ ⑦⑧	SQUIDへの応用
①②③④ ⑥⑦⑧	磁気多層膜への応用
①②③④ ⑦⑧⑨⑩	微小試料への電極形成

本章ではまず、集束イオンビーム直接蒸着法の応用を探索するにあたって重要な特性である絶縁物上への蒸着および曲面上への蒸着に関して述べた後、表5－1に示す応用例である、回路修正への応用、弾性表面波素子への応用、SQUIDへの応用、磁気多層膜への応用および微小試料への電極形成について述べる。

5－2．絶縁物上および曲面上への蒸着

5－2－1．絶縁物上への蒸着

イオンビームを絶縁物上に照射すると、絶縁物表面に電荷がたまり電位が上昇する、チャージアップ（charge up）と呼ばれる現象が生じる。低エネルギーのイオンビームの場合にはその影響は顕著であり、上昇した電位が容易にイオンビームの加速電位と同じになるため、イオンビームは絶縁物表面に到達する前に減速され押し戻されるために絶縁物表面に到達できなくなる。この現象はイオンビームを用いたプロセスに特有なものであり、特に低エネルギーイオンビームを利用する場合にその用途を制限するものであった。

集束イオンビーム直接蒸着法においてもいきなり絶縁物に対してビームを照射すると、ビームが到達しないのみならず、基板上に電位の高い部分が分布するために減速電界が影響を受け、電荷が残存する限りビームの位置ずれの原因ともなる。しかし、もし絶縁物基板上に一部でも金属（導電性）のパターンが存在し、パターン部分が基板ホルダーと同電位になるよう電氣的に接続されていれば、パターン部分から蒸着を始めて絶縁物上に延長

するならば電氣的な接続と成膜を同時におこなうことになり、絶縁物上でも成膜することが可能となる。その原理図を図5-1に示す。基本的には蒸着領域の電位は、ビーム電流値と減速電位出力から蒸着領域までの抵抗値の積だけ減速電位出力より上昇する。この値がイオンビームの最終エネルギーに対して無視できる範囲（ビームに決定的な影響をおよぼさない範囲）であれば蒸着をおこなうことができる。導電性のパターンは必ずしも低抵抗である必要はなく、高抵抗あるいは半導体であっても問題はない。ガラス基板上において54 eVのAu⁺ビームを用いて成膜した例を図5-2に示す。ガラス基板上に導電性の塗料を介して基板ホルダーに接続されたNb電極部分があり、その上から蒸着を開始している。このような手法により絶縁物上へ成膜が可能であることを確認した¹⁾。

しかし、この手法がうまく適用できるためには一定の条件が存在する。その条件は、絶縁基板の材質、イオンの種類、エネルギー、蒸着速度、走査速度等の組み合わせにより決まる。後で述べる弾性表面波素子の作製においては、この条件が大きな意味を持つ。このような絶縁物上にうまく成膜できるための条件の存在は、未加工の絶縁物上にビームが初めて走査され、成膜が開始される初期においては、程度の差はあるものの若干のチャージアップは生じていることを示している。そのような初期のチャージアップがビームに影響を与える前に蒸着領域がある抵抗値以内に導通してしまえば、そのまま成膜が継続できるが、初期のチャージアップにより成膜の継続に支障が出るほどの影響が生じた場合（おそらくは導通する前にビーム位置がビーム径以上のずれを生じた場合）には成膜は継続されない。

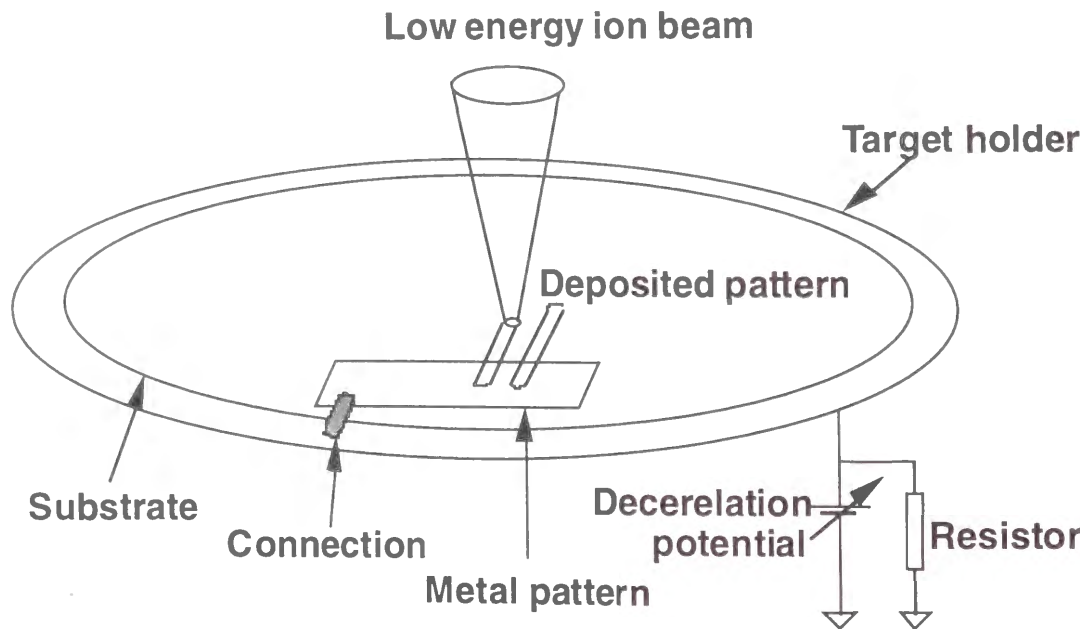


図5-1. 絶縁物上への蒸着原理図

Glass substrate

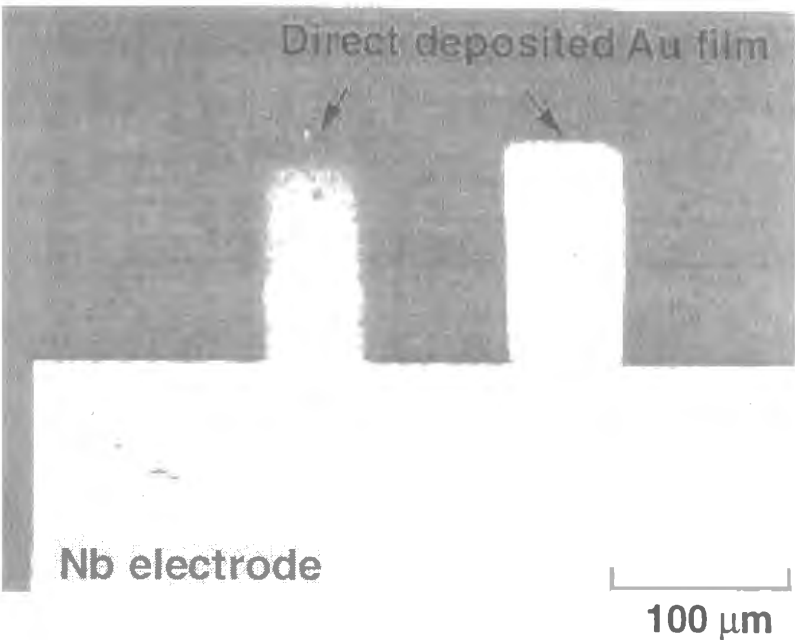


図5-2. 絶縁物上への蒸着例

5-2-2. 曲面上への蒸着

曲面上への成膜は、減速電界に対する曲面形状の影響がビーム形状を大幅に乱さず、またビーム位置を補正不可能にまで乱さない限り集束イオンビーム直接蒸着法において可能である。したがってリソグラフィーの手法ではパターンニングが困難な曲面上においても微細なパターンを作製することが可能である。例として図5-3に市販の直径0.6 mmのステンレス製注射針の表面に前処理なしに32 eVのAu⁺およびCu⁺により微細パターンを成膜した試料の光学顕微鏡写真を示す²⁾。曲面上への異種金属による微細パターンの成膜はまさに集束イオンビーム直接蒸着法の独壇場であり、医学、生物学関連分野への応用が期待できる。また、基板上に任意の3次元形状の試料が載っている場合にも、試料が充分小さくビーム形状が保存されビーム位置が補正可能である限り、その試料を取り込んだ成膜が可能である。この手法の例とその制限に関しては後の5-7節で述べる。



図5-3. 曲面上への加工例（光学顕微鏡写真）

5-3. 回路修正への応用

第1章において、 Ga^+ 集束イオンビームを利用したスパッタエッチングとアシスト蒸着法の組み合わせの応用としてIC回路の修正³⁾について述べた。IC回路修正において、アシスト蒸着法に代えて直接蒸着法を用いると、周辺に対する汚染が全くなく、高純度低抵抗率の金属パターンにより配線をおこなうことができる。それにより、従来のアシスト蒸着法を用いた手法では不可能であった、IC作製プロセスの途中で修正をおこないそのままプロセスを継続することが可能となり、また、電流が多く流れる場所における使用が可能になるといった実用的な利点が生じる。

図5-4に、回路修正の代表的な手順を示す。この例は、保護膜により被覆されている2本の導電パターンを接続するものである。まず、最初の手順として非減速ビーム（たとえば 40 keV の Si^{2+} ）を用いた走査イオン顕微鏡像により修正個所の位置確認をおこなう。次に非減速ビーム（たとえば 20 keV の Au^+ ）を用いてスパッタエッチングにより保護膜に溝を形成し導電パターンを露出させる。最後に、露出した導電パターン間に減速ビーム（たとえば 50 eV の Au^+ ）を用いて接続パターンを作製し、両導電パターン間の接続をおこなう。このようにして高純度低抵抗の金属パターンにより、IC回

路内部の配線を変更することができる。

図5-5に実際に配線パターンを修正した例を示す¹⁾。 SiO_2 保護膜でおおわれた2本のAl導電パターン上に 20 keV の Au^+ ビームによるスパッタエッチングで溝を形成し、露出した導電パターン間に直接蒸着法により接続パターンを作製したものである。接続パターンは 54 eV の Au^+ ビームによりおこない、接続パターン部分の抵抗を評価したところ $1.0\ \Omega$ 以下であった。これはAuの抵抗率（第4章において述べた実測値）より計算により求めた抵抗値ともほぼ一致するものであった。この値は、集束イオンビームアシスト蒸着法により得られるWの接続パターンと比較して1~2桁小さいものと考えられる。今後、アシスト蒸着法では対応できなかった、抵抗値の小さな接続が要求されるような配線パターンの修正に対応することが可能となった。

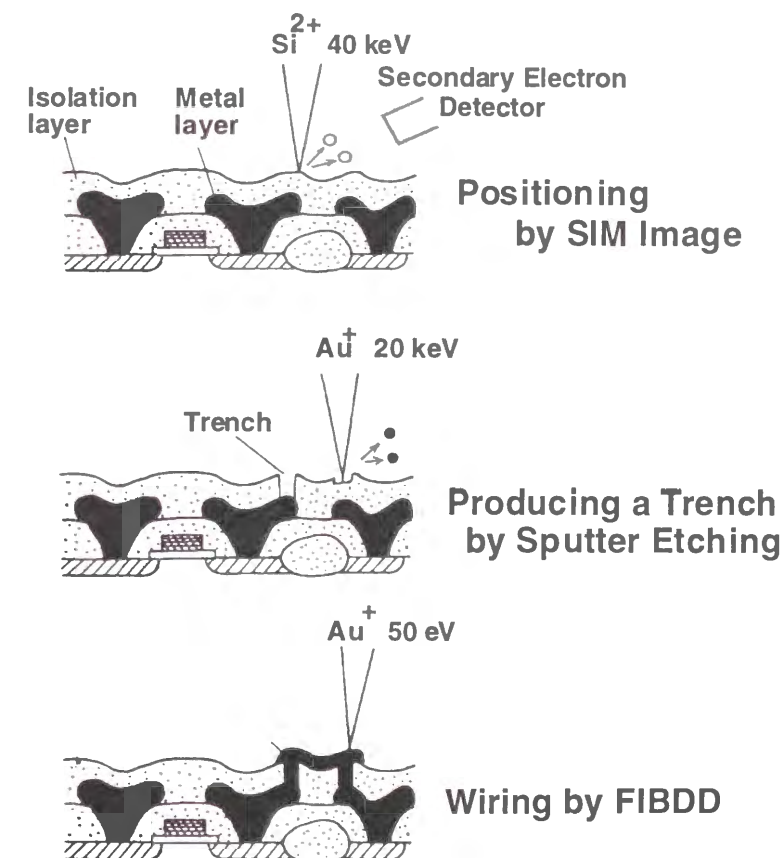


図5-4. IC回路修正の手順例

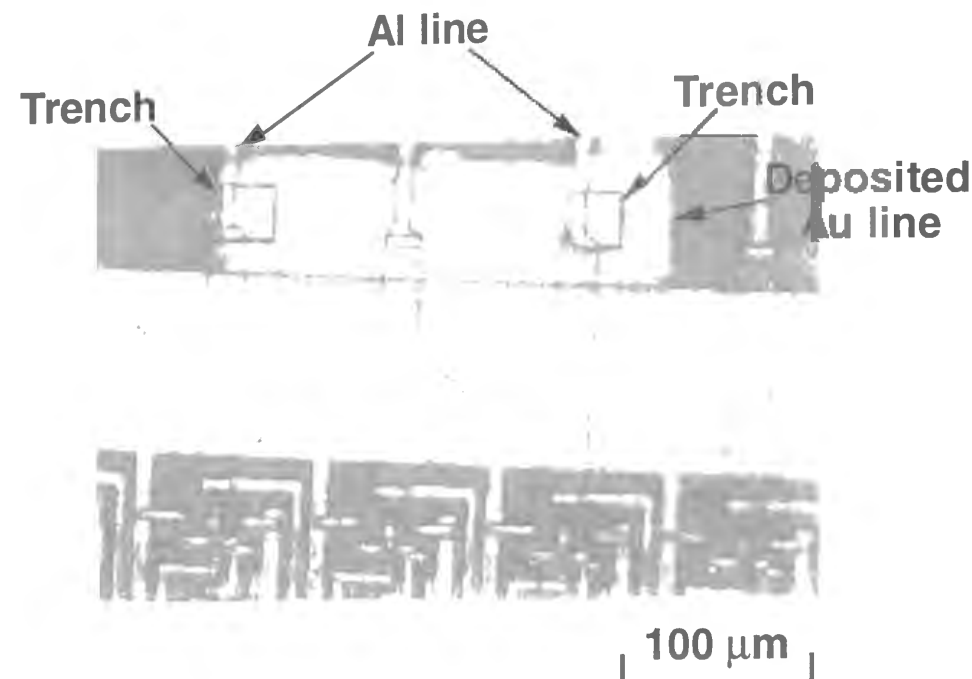


図5-5. IC回路修正例（光学顕微鏡写真）

5-4. 弾性表面波素子への応用

弾性表面波（Surface Acoustic Wave）素子は、レーダーへの応用に始まり、テレビ受信機のフィルターとして一般的に使われるようになり、最近では移動体通信機器用のフィルターに広く使われている⁴⁾。その原理は、圧電体基板上に櫛形電極（Inter-Digital Transducer）を形成し、櫛形電極に高周波電力を入力して圧電体基板表面に弾性表面波を発生させ、別の櫛形電極により弾性表面波を再び高周波（電気）信号に戻すものである。弾性表面波の波長が電磁波と比較して 10^{-5} 程度小さいために電気部品として小型になること、伝搬損失が小さいために効率の良い電気部品となること、半導体プロセス技術が製造に応用できるために量産性に優れているといった特長を持っている。

弾性表面波素子の典型的な応用例は伝送型高周波フィルターであり、圧電体基板表面に作製された2組の櫛形電極より構成される。励振側櫛形電極に入力された高周波電力は圧電現象により弾性表面波に変換され、圧電体基板表面を伝搬する。この弾性表面波は受信側櫛形電極により再び高周波電力に変換される。櫛形電極は、極性が異なる電極が交互に

一定の間隔で並べられる。その間隔は共振周波数の波長に相当する。共振周波数と波長の積はその圧電体基板の音速に対応し、材質と結晶方位により固有の値を持つ。櫛形電極の数、形状により共振周波数の分布、透過効率（減衰）等のフィルターとしての基本的な特性が決定される。

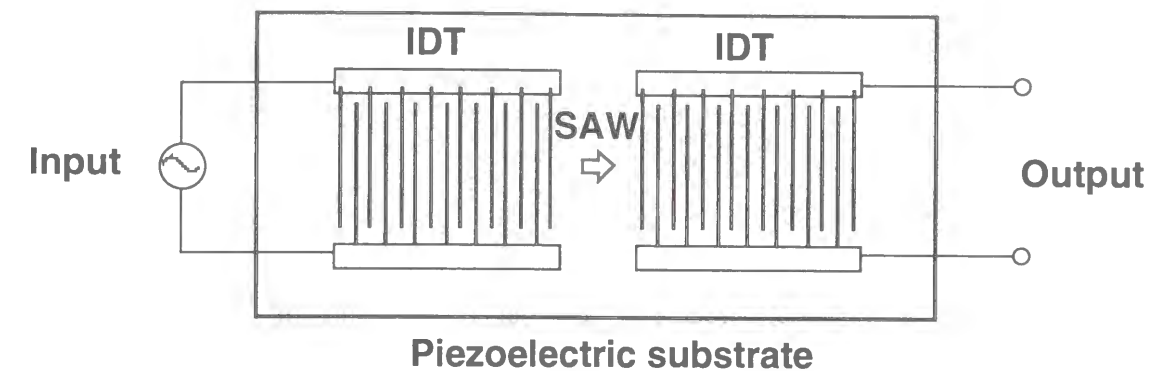


図5-6. 伝送型弾性表面波フィルターの原理図

集束イオンビーム直接蒸着法により弾性表面波素子の櫛形電極を作製すれば、強い付着力を生かした様々な金属材料の利用が可能となる。櫛形電極の材質は通常AlかAuを主成分とする合金が用いられている。より低抵抗率であるCuや、より化学的に安定であるAuを用いて櫛形電極を作製すれば、耐電力特性、耐環境特性において優れた弾性表面波素子作製が期待できる。また、集束イオンビーム直接蒸着法の加工の自由度を生かせば、任意の断面形状、2次元的な膜厚の制御、異種金属材料の組み合わせといったリソグラフィを用いた従来のプロセス技術では作製することが困難あるいは不可能な櫛形電極を作製可能である。このような利点が期待できる弾性表面波素子作製に集束イオンビーム直接蒸着法が応用できることを確認するために、伝送型弾性表面波フィルターを作製し、その基礎的な特性の測定を試みた⁵⁾。

使用した基板は3インチのLiNbO₃で、結晶方位は(64° YX)である。この基板の音速は4700 m/sである。まず、フォトリソグラフィの工程により、基板に櫛形電極間を接続するための矩形のAl電極を作製する。このときの試料パターンの光学顕微鏡像を図5-7に示す。次に矩形電極がターゲットホルダーに接続されていない場合には、30～100 eVのAu⁺ビームを用いて接続されている部位より導電パターンを延長し、ターゲットホルダーとの電氣的接続をおこなう。次にAu⁺、Cu⁺、Al⁺ビームにより櫛形電極を作製した。櫛形電極の膜厚が薄い場合（20 nm以下）には、矩形電極との段差部分において抵抗が生じる場合があったため、段差部分の膜厚のみ100

nm程度にした。電極1本の長さは100 μm 以下であったため偏向電極によるビームの制御で描画したが、電極が並ぶ方向へは数100 μm の移動が必要であったため、この方向は試料ステージにより移動した。このようにして作製した櫛形電極加工後の試料の光学顕微鏡像の例を図5-8に示す。

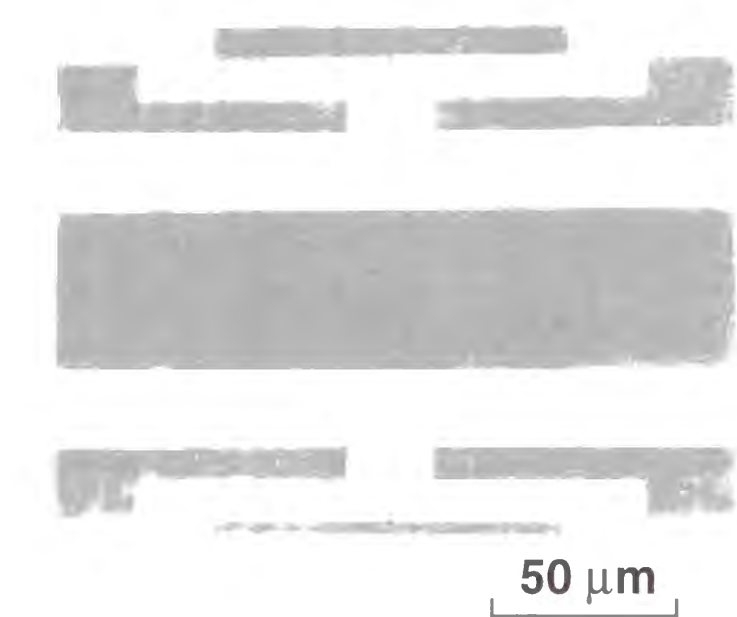


図5-7. 櫛形電極形成前のパターン例

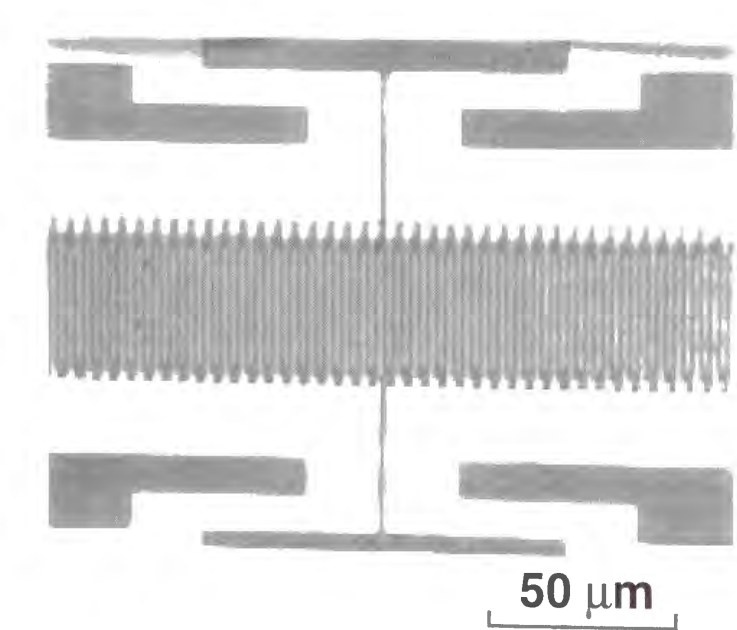


図5-8. 櫛形電極形成後の試料例

作製、評価した試料は、VHF (Very High Frequency) 帯の伝送型フィルターと UHF (Ultra High Frequency) 帯伝送型フィルターの2種である。VHF帯の試料の櫛形電極は、32 eVのCu⁺およびAu⁺により形成した。電極間隔(中心間)は10 μm 、すなわち1周期は20 μm で電極幅は2 μm 、励振側、受信側とも9組の櫛形電極により構成される。電極の平均的な膜厚は88 nmであり、矩形電極間の距離(櫛形電極の長さ)は96 μm であった。測定は基板のままプローブ電極を矩形電極におしあて、ネットワークアナライザ(network analyzer)を用いておこなった。Cu電極の場合の伝送特性を図5-9に、Au電極の場合を図5-10に示す。いずれも音速と電極周期より予想される235 MHzに10~15 dB程度のピークを持つフィルター特性を得た。AuとCuにおいて顕著な差は観察されない。700 MHzのあたりに高調波の小さなピークが観察される。およそ1.4 GHzにピークがあるゆるやかな山は、励振側の矩形電極と受信側の矩形電極間の静電的な結合によるものと思われる。このように投入された電力の多くが弾性表面波以外に変換されたのは、主に素子の設計上の問題であり櫛形電極の性能を示すものではない。むしろ、9組の電極により10~15 dBのピーク高さが得られたことは、励振、受信における電気信号のエネルギーと機械的振動のエネルギー間の変換効率(電気機械結合係数)が従来のAl電極とリソグラフィーにより形成された櫛形電極に対して遜色がないことを示している。

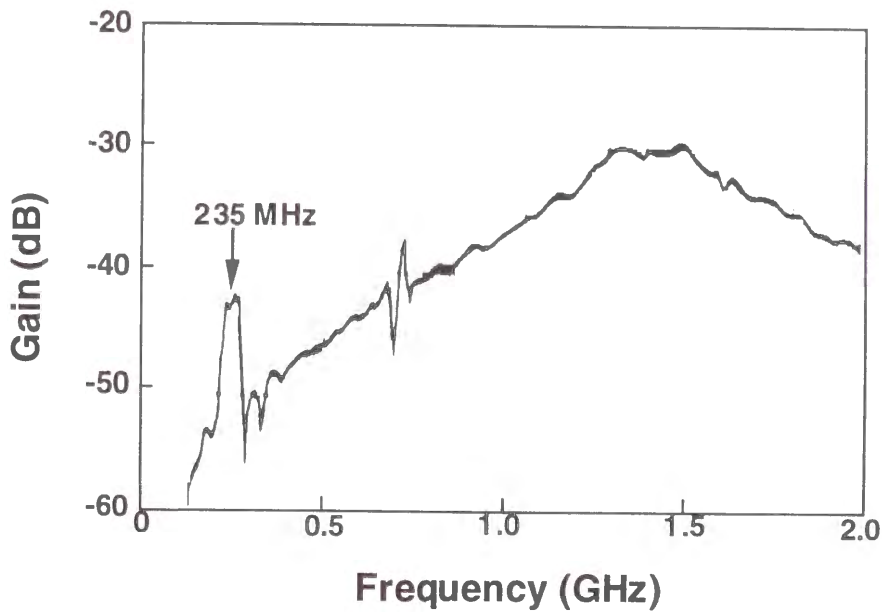


図5-9. Cu電極VHF帯フィルターの伝送特性

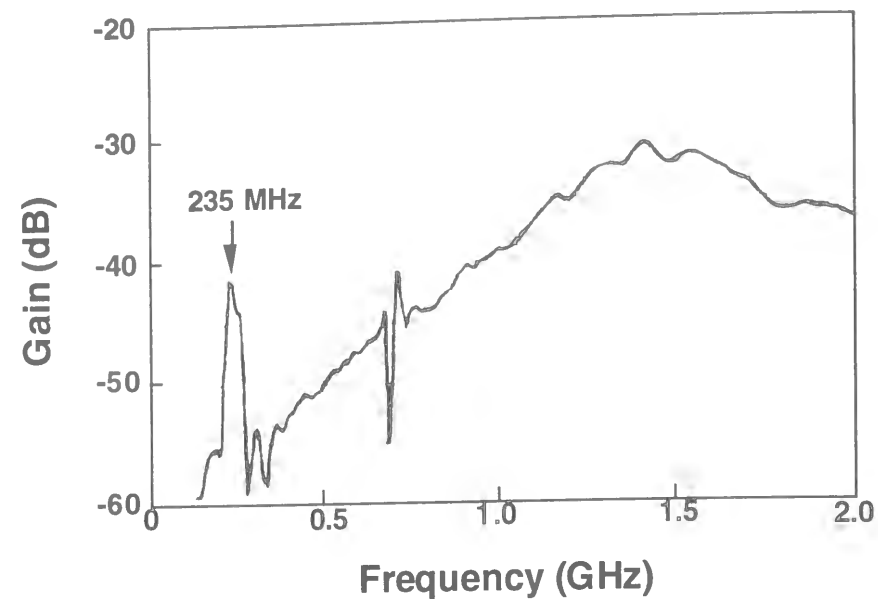


図5-10. Au電極VHF帯フィルターの伝送特性

UHF帯伝送型フィルター試料は、32 eVのAu⁺ビームを用いた電極間距離2.0 μm 、電極幅1 μm 、平均電極厚さ20 nm、電極長さ48 μm 、励振側受信側とも41組のものと、32 eVのAl⁺ビームを用いた電極間距離2.4 μm 、電極幅1 μm 、平均電極厚さ10 nm、電極長さ48 μm 、励振側受信側とも41組のものを作製した。Au電極による試料の伝送特性測定結果を図5-11に、Al電極による試料の伝送特性測定結果を図5-12に示す。Au電極試料においては、電極間距離から予想される周波数（1.175 GHz）の近傍である1.078 GHzの位置に高さおよそ20 dBのピークが観測されている。また、Al電極試料においても、電極間距離から予想される周波数（979 MHz）の近傍である917 MHzに高さおよそ20 dBのピークが観察されている。

比較のために、スパッタ成膜したAl膜をリソグラフィーとリフトオフ工程により、電極間距離2.4 μm 、電極幅1.2 μm 、電極厚さ80 nm、電極長さ48 μm 、励振側受信側とも81組の櫛形電極よりなる参照試料を作製した。参照試料の伝送特性測定結果を図5-13に示す。ピーク幅、形状に若干の違いはあるものの、予想周波数（979 MHz）の近傍である924 MHzにおよそ20 dBの高さのピークが観察される。電極数が半分であるにもかかわらず、Au電極試料におけるピーク位置での減衰は参照試料よりも少ない結果を示している。これは、直接蒸着したAu電極における電気機械結合係数がスパッタ蒸着法で成膜した参照試料の電極よりも優れている可能性あるいは櫛形電極の

電気抵抗が小さいことによる効果を示しているものと思われる。一方Al電極試料は参照試料よりも減衰が多い。電極の膜厚が小さく抵抗成分が大きくなったことが原因ではないかと推測している。

以上の結果より、集束イオンビーム直接蒸着膜による櫛形電極の作製は、リソグラフィーの工程により作製した電極と比較して遜色のないものであり、耐電力、耐環境、自由な断面形状の作製といった直接蒸着法に期待される特性を追求していく上で、基本的な問題がないことが確認された。前述した入出力側それぞれ41組合計82組の櫛形電極の作製に要する時間は2～3時間程度であり、この手法を弾性表面波素子の量産に用いることを望むことはできないが、Au電極、Cu電極等の使用により耐電力、耐環境に特に優れた素子の少量生産には対応できる可能性がある。また、開発段階における設計支援装置として試料の試作、修正等においても有用であろう。より基礎研究的にはなるが、任意な断面形状をもつ櫛形電極を多種金属を組み合わせることで作製し、リソグラフィーを用いた手法では作製不可能であるような構造により生じる新しい機能を追求することも可能となる。

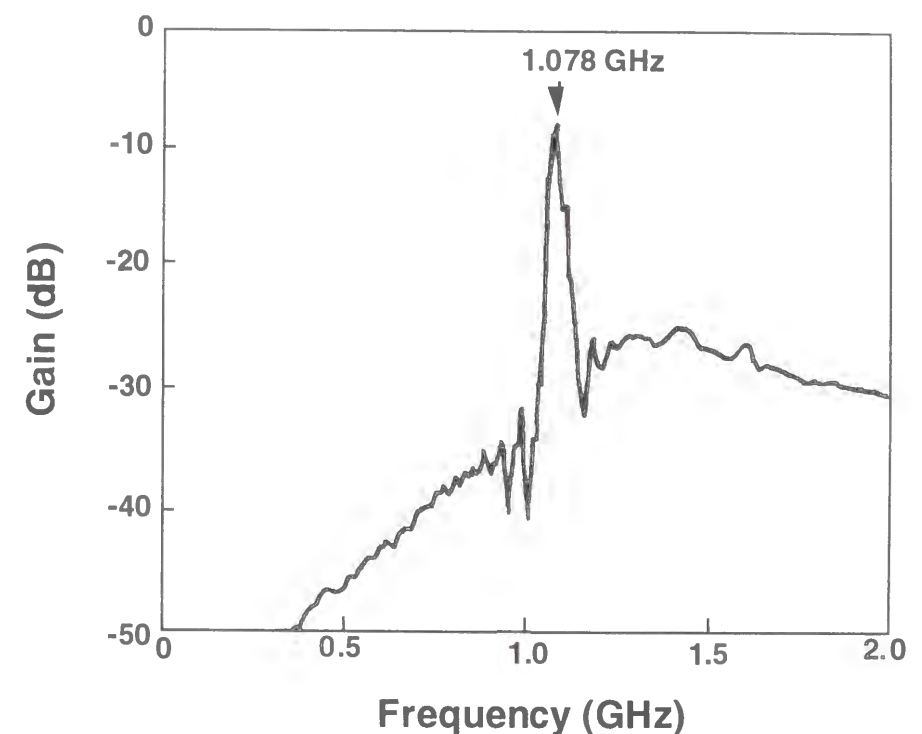


図5-11. Au電極UHF帯フィルターの伝送特性

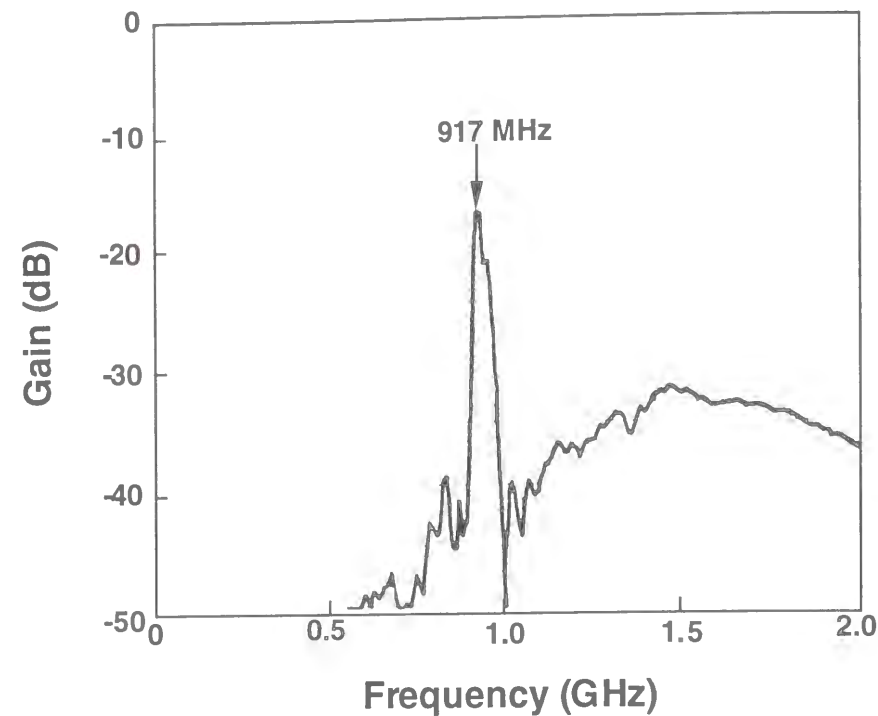


図5-12. A1電極UHF帯フィルターの伝送特性

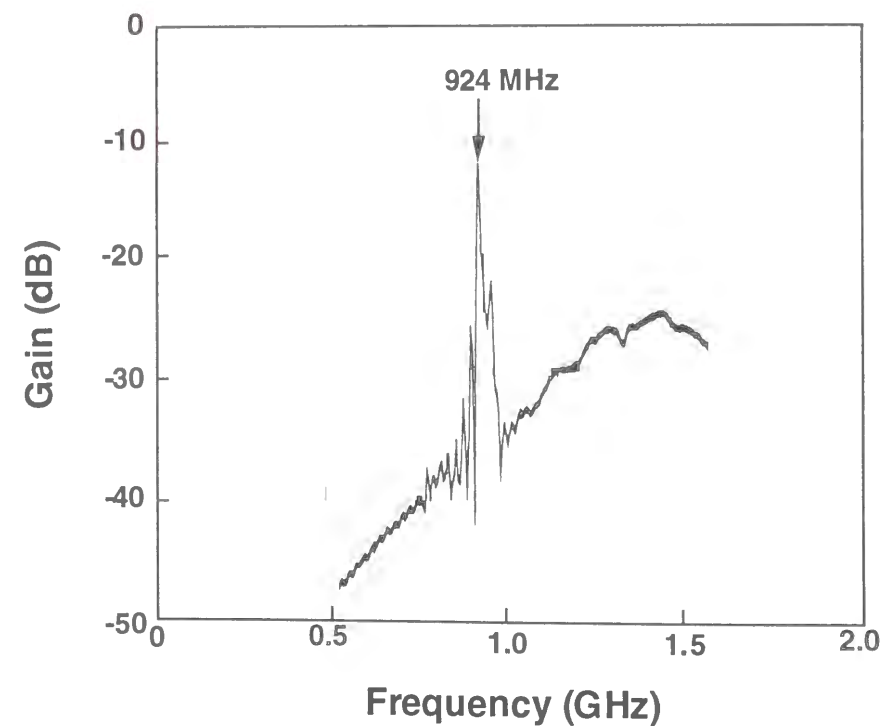


図5-13. A1電極参照用試料の伝送特性

5-5. SQUIDへの応用

4-5節において、集束イオンビーム直接蒸着法により実用に足るNb超伝導薄膜の成膜をおこなうことが可能であることを述べた。本節では、Nb超伝導薄膜を用いて非線形機能素子であるジョセフソン接合（Josephson junction）を作製し、さらにそのジョセフソン接合を用いて超高感度の磁気センサーであるSQUIDを作製し、その動作確認をおこなったことについて述べる。

ジョセフソン接合には、大きく分けてトンネル型接合と弱結合型接合の二つの形式がある⁶⁾。トンネル型は厚さ1~2 nm程度の金属酸化層からなる絶縁膜を二つの超伝導体ではさんだ構造をしている。絶縁層の厚みとその均一性が特性を大きく左右する。一方、弱結合型にはいくつかの構造があるが、その代表的なものはマイクロブリッジ型と呼ばれ二つの超伝導体が微小な超伝導体（マイクロブリッジと呼ばれる弱結合部分）により接続された構造をもつ。マイクロブリッジ部はその要求される大きさ（たとえば長さは40 nm以下が性能の良い弱結合のために要求される）がリソグラフィーにより加工が可能な範囲よりも小さいために、いかにそのような微細形状を再現性良く作製するかが課題となる。マイクロブリッジ型の一つの変形として、準平面型と呼ばれる弱結合型のジョセフソン接合がある⁷⁾。図5-14にその模式図を示す。上下2層の超伝導体層が絶縁層をはさみ、絶縁層が露出するように加工されている。露出した絶縁層上に超伝導体でマイクロブリッジを形成する。準平面型ジョセフソン接合においては、マイクロブリッジ部分の長さは上下の超伝導体層にはさまれた絶縁層の厚さにより決定されるために精密な制御が可能である。ジョセフソン接合の臨界電流値はマイクロブリッジ部分の断面積、すなわち幅と膜厚により決定される。再現性の良い臨界電流値を得るためにはこれらを厳密に制御することが必要となる。このような準平面型ジョセフソン接合のマイクロブリッジ作製にNbの集束イオンビーム直接蒸着膜を利用することを試みた。

マイクロブリッジ部分以外は、Nbのスパッタ成膜、リソグラフィーと反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching）によるパターンニング、および陽極酸化による酸化層作製の工程を組み合わせ、図5-14に示すような試料を作製する。下部電極の厚さは約300 nm、絶縁層（Nb₂O₅）の厚さは30~40 nm、上部電極の厚さは約200 nmである。マイクロブリッジ部分の必要とされる断面積はたとえば13 nm×500 nm程度⁷⁾であるが、マイクロブリッジを作製する部分は角度を持った段差部分であるため、平面上における断面積、断面形状より小さくなるものと予想される。また、マイクロブリッジ作製後に試料を大気中に取り出すと、自然酸化により最表面の3~5 nmが酸

化層になるものと思われる。したがって、マイクロブリッジ部の作製条件と臨界電流値の関係は実験的に求めざるを得ない。また、自然酸化を防ぐためにNb成膜に引き続き、Auを薄く同じ領域に成膜して自然酸化に対する保護膜とする試みもおこなった。

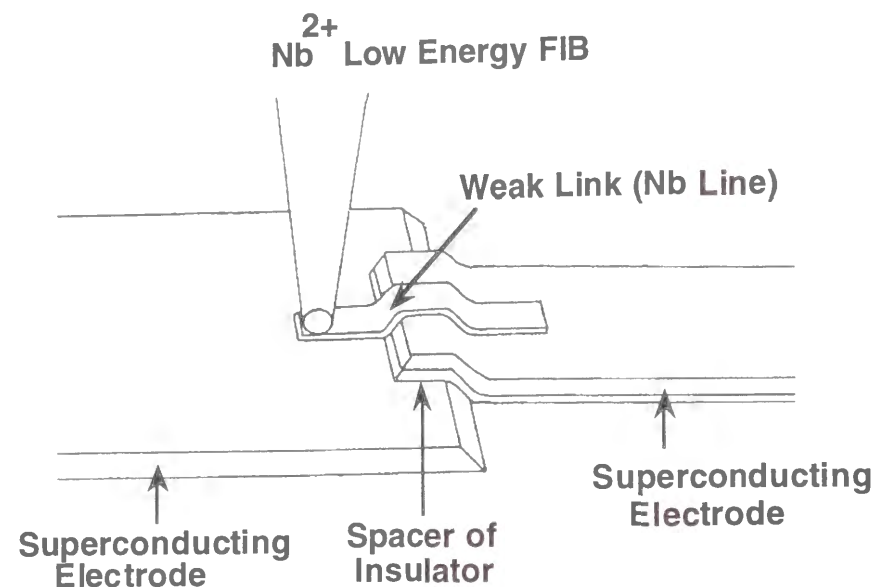


図5-14. 準平面型ジョセフソン接合の構造

マイクロブリッジ部の成膜の前に、上部電極および下部電極の表面に存在する自然酸化膜を取り除くために20keVのAu⁺ビームにより、最表面数nmをスパッタエッチングにより取り除いた。引き続き、100～300eVのNb⁺ビームによりマイクロブリッジ部を作製した。図5-15に作製した試料の光学顕微鏡像例を示す。DC-SQUIDのパターンを利用した試料であるため、2カ所にマイクロブリッジを作製している。線幅～0.6μm、膜厚～10nmのNbパターンに線幅～1μm、膜厚～0.4nmのAuを重ねて作製したジョセフソン接合の電流-電圧特性の例を図5-16に示す。典型的な弱結合型のヒステリシスのない特性が得られている。臨界電流値は42μAである。また、マイクロブリッジ部分は、超伝導体のみならず常伝導体により作製しても近接効果により弱結合が形成されることが知られている⁶⁾。Cuを用いたマイクロブリッジを作製したところ、ジョセフソン接合が形成されることを確認した。

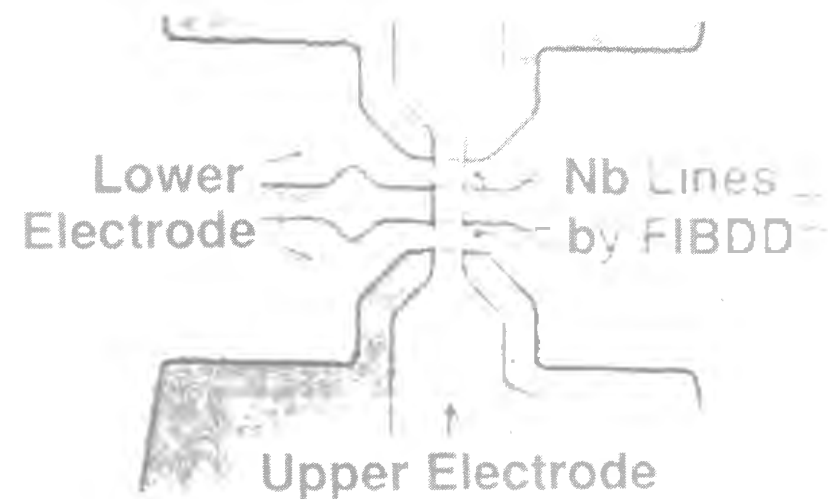


図5-15. 作製したジョセフソン接合例

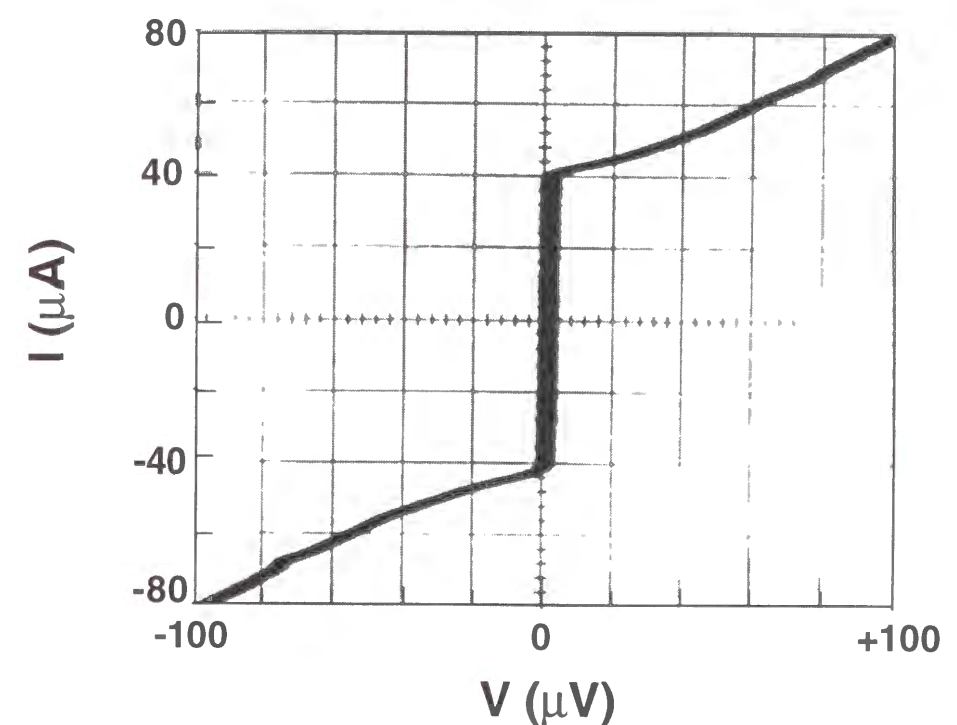


図5-16. 作製したジョセフソン接合の電流-電圧特性例

SQUIDはジョセフソン接合を用いた超高感度な磁気センサーである。ジョセフソン接合1個より構成されるAC-SQUIDと、2個より構成されるDC-SQUIDがある⁸⁾。DC-SQUIDの原理は、2個のジョセフソン接合を持つ超伝導リングにより磁界-電圧の変換をおこなうことである。例えば図5-16に示したジョセフソン接合により測定した磁界-電圧特性を図5-17に示す。横軸の1周期が1磁気量子（図中に示す ϕ_0 ）に対応する。このDC-SQUIDにより磁力計を構成し、ノイズ特性を測定した。測定に用いたDC-SQUID磁力計の構成図を図5-18に示す。この構成は直接帰還方式差動型と呼ばれており、検出コイルに流れる電流を零にすることにより2次的に発生する磁界をなくすとともに、SQUIDリングに対する外部磁界の影響を排除することができる。この磁力計により測定したノイズのスペクトルを図5-19に示す。この結果は、リソグラフィーの工程を用いて作製した準平面型ジョセフソン接合によるDC-SQUIDと同等のものであり、一般的に作製されているトンネル型ジョセフソン接合によるDC-SQUIDと比較しても遜色のないものである。

しかし、マイクロブリッジ部分の成膜条件に対する臨界電流値の再現性、制御性は実用領域には未だ達しているとは言えないため、この手法をジョセフソン接合、DC-SQUID作製の実用的な手法とするためには、さらに改善することが必要である。

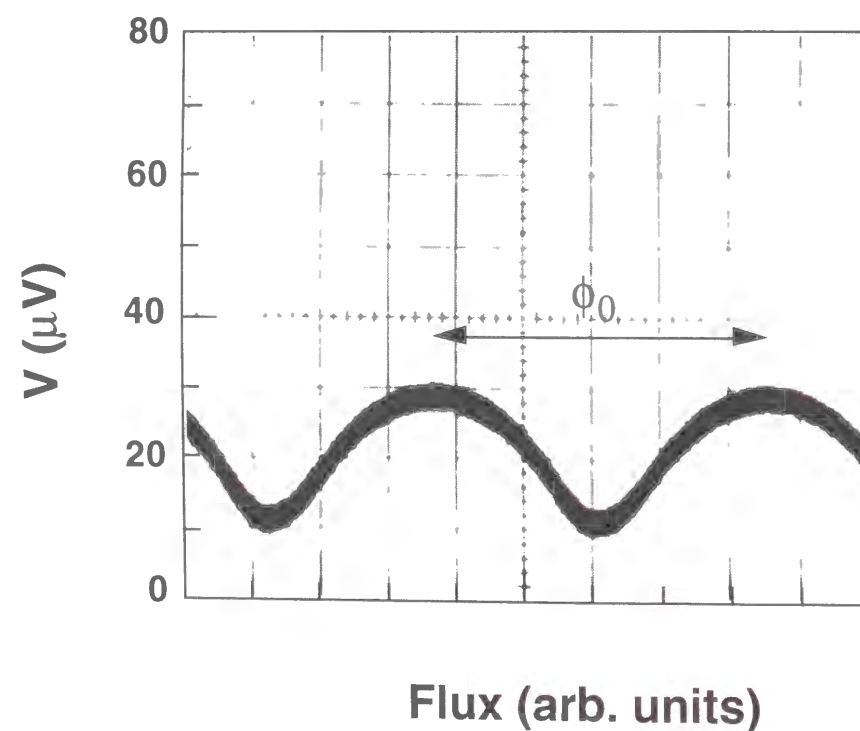


図5-17. 作製したDC-SQUIDの外部磁界-電圧特性例

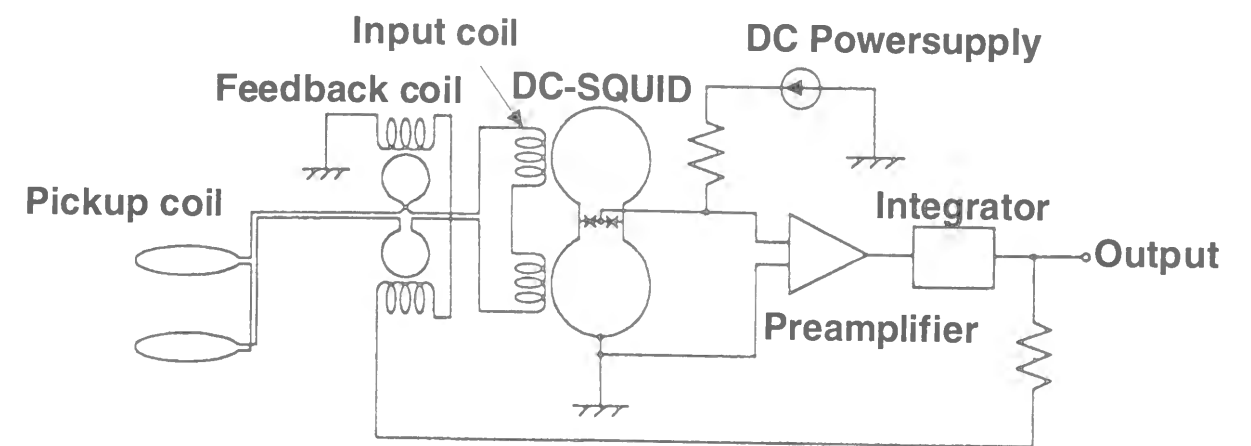


図5-18. 測定に用いたDC-SQUIDの構成図

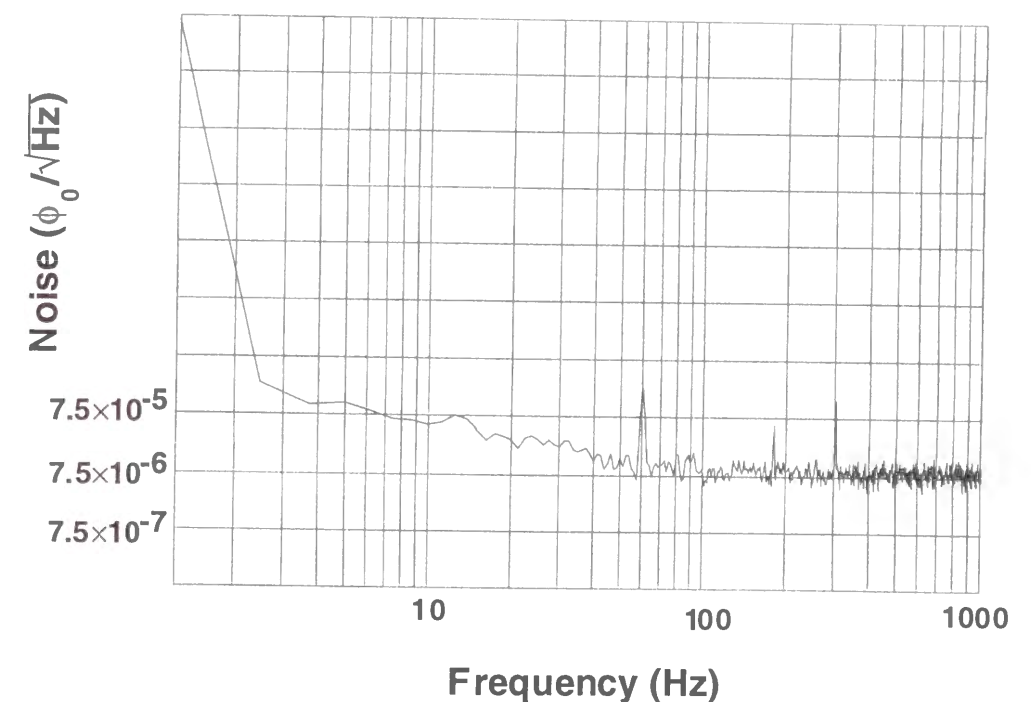


図5-19. 作製したDC-SQUIDのノイズ特性例

5-6. 磁気多層膜への応用

近年、強磁性／非磁性人工格子において巨大磁気抵抗（Giant Magnetoresistance：GMR）と呼ばれる、バルクの強磁性体における異方性MR効果よりもはるかに大きく、また非磁性体の膜厚により周期的、共鳴的に変化する特異な現象が発見された^{9、10}）。その代表的な例がCo／Cu人工格子膜であり、特に大きなMR比を持つことが報告されている¹¹）。GMR効果が発現するためには、人工格子膜を構成するそれぞれの金属の膜質が良質であるのみならず、1原子層以下の精度で膜厚が制御できること、および平坦度がやはり1原子層程度の均一性を持つことが条件とされる。集束イオンビーム直接蒸着法で成膜した磁性薄膜が、上記の条件を満たすものかどうかを見極めるためにCo／Cuの多層膜の作製をおこない、MR特性の測定をおこなった¹²）。

集束イオンビーム直接蒸着法により選択的な成膜をおこなうと同時に多層膜（人工格子膜）の成膜が原理的に可能であるのは、合金イオン源の利用によりイオン種の切り替えがきわめて簡単におこなうことができ、かつビーム形状およびビーム位置が原理的にイオン種によらずほぼ一定であるからである。すなわち、質量分離器によりイオン種を選別する他は合金イオン源から引き出される各イオン種は全く同じ静電的な光学系を経由するため、イオン種間で基本的に位置ずれが発生せず、また実効的な線源径およびエネルギー幅がほぼ同じであれば同じビーム径のビームが得られる。また膜厚は、あらかじめ各イオン種に対する付着確率を測定しておけば、ビーム電流値と走査速度および走査回数を調整することにより精密な制御をおこなうことが可能である。

Co／Cu人工格子膜を作製するためには、CoとCuを含有する合金イオン源が必要であるので、第3章において述べたように、Co-Cu-Nb-Au合金液体金属イオン源を作製し使用した。

Co／Cu多層膜は半絶縁性のGaAs基板上に作製した。大きさは約 $14\mu\text{m} \times 76\mu\text{m}$ であり、 2.0nm のCo薄膜12層と $1.34 \sim 2.23\text{nm}$ （計算上）のCu薄膜11層を交互に積層した。Co薄膜はエネルギーが 64eV でビーム電流値が $160 \sim 200\text{pA}$ の Co^{2+} ビームを用い、Cu薄膜はエネルギーが 32eV でビーム電流値が $500 \sim 600\text{pA}$ の Cu^+ ビームを用いた。ビーム径はどちらも $4\mu\text{m}$ 程度であり、成膜中の残留ガス圧（真空度）は $2 \times 10^{-7}\text{Pa}$ であった。膜厚を厳密に推定するために、それぞれのビームを用いて同じ大きさ（同じ走査範囲）で長時間成膜した試料（厚さ $50 \sim 100\text{nm}$ ）を作製し、厚さを段差計により測定した。人工格子膜の成膜に引き続き、エネルギー 54eV の Au^+ ビームを用いて4探針に相当するプローブ線を蒸着し、

さらにそのプローブ線を延長してボンディング用のパッド状電極を成膜する。この基板をIC用のパッケージに接着し、ワイヤボンディングの後、評価をおこなった。図5-20にこのようにして作製した試料の光学顕微鏡像を示す。

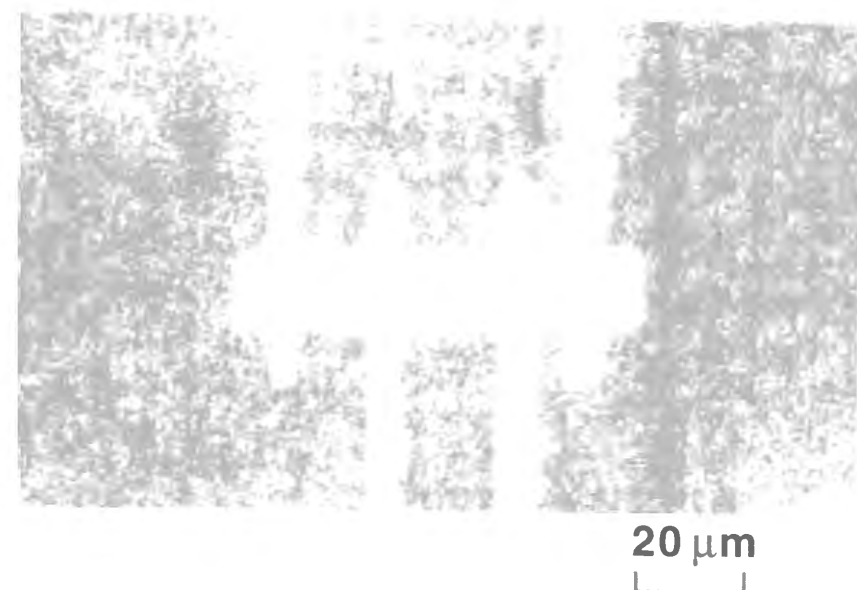


図5-20. 作製したCo／Cu多層膜の試料例

以上述べたような方法でCu層の膜厚を変えながら作製した試料を磁界中に配置し、抵抗変化を測定した。測定は、磁界方向と試料に流す電流方向が平行な場合と、垂直な場合の二通りについておこなった。測定例を図5-21に示す。この例は測定したうちでもっとも大きなMR比が得られたCu膜厚 2.1nm の測定結果である。横軸は磁界強度を示し、縦軸はMR比（ $\Delta R/R$ ）を示す。MR比は磁界強度が充分強いときの抵抗に対する抵抗変化の比で定義されている。図の上半分は磁界と電流が垂直な場合、下半分は平行な場合を示している。Co層はそれだけで異方性MR効果を持っている。GMRは等方的なので平行な場合がGMR効果のみを表し、垂直な場合はGMR効果と異方性MR効果の和を表す。この場合、GMRのMR比は 6.4% 、異方性MRのMR比は 0.4% である。なお、測定は室温でおこなっている。図中の2本の実線は、磁界をマイナス側からプラス側に走査した場合の測定値と、プラス側からマイナス側に走査した場合の測定値を示す。

このようにしてCu層の厚みを $1.34 \sim 2.23\text{nm}$ の範囲（計算上）で変化させ、MR比を測定した結果を図5-22に示す。スパッタ蒸着法で成膜したCo／Cu人工格子膜における第2MRピーク位置（Cu層厚 2.1nm ）付近で極大となり、交換結合型GMR膜特有の曲線を示している。ピーク位置におけるMR比（ 6.4% ）自体はスパッ

タ成膜において観測される値（たとえば $34\%^{11)}$ 、 $14\%^{13)}$ ）よりも小さいが、この結果により、集束イオンビーム直接蒸着法によっても人工格子GMR膜の作製が可能であることがわかった。これは、集束イオンビーム直接蒸着膜が、磁性膜の作製に有効であるのみならず、1原子層以下の膜厚制御性をもち、また各層間の界面がきわめて平坦であることを示している。イオンビーム蒸着においてはエネルギーの効果により界面で1～数原子層の界面混合層の形成が予想されるが、MR比の低下の原因にはなっている可能性があるものの、決定的にGMRの発現を妨げるものではないことがわかった。

この結果は、集束イオンビーム直接蒸着法が磁性薄膜の成膜および人工格子膜の作製に有効であることを示している。また、集束イオンビーム直接蒸着法は、周辺への汚染なしに選択成長できる方法なので、半導体プロセスの中に磁性体を共存させる一つの手段になる可能性を持っている。

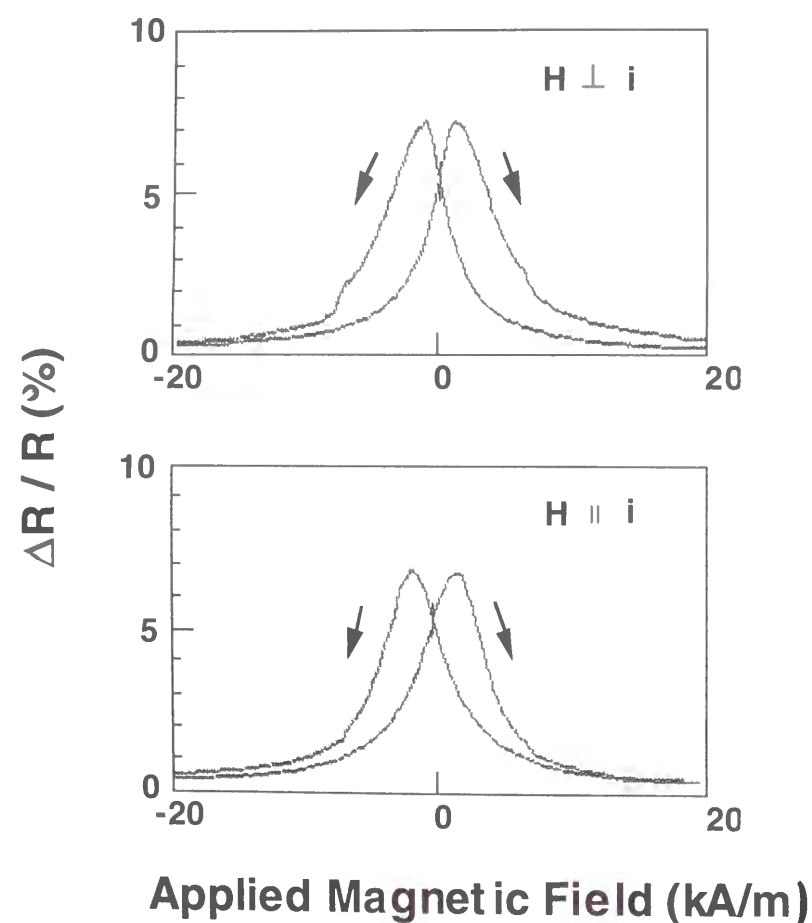


図5-21. 電流と磁界が垂直な場合と平行な場合における磁界とMR比の関係
(図中の矢印は磁界の走査の方向を示す)

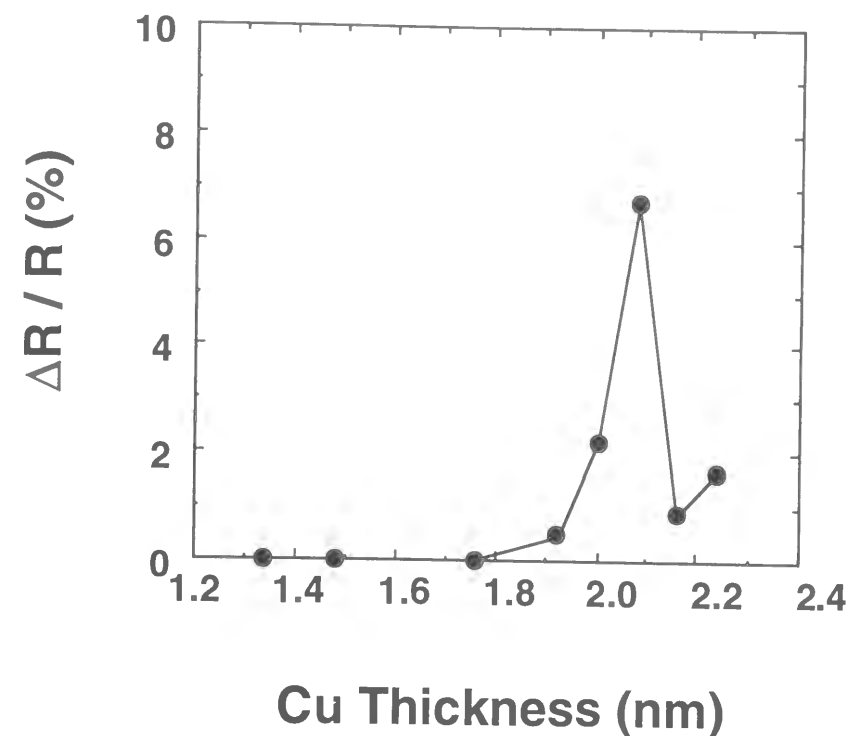


図5-22. Co/Cu多層膜におけるCuの膜厚に対するMR比の関係

5-7. 微小試料に対する電極形成

微小な試料に対する電極形成も集束イオンビーム直接蒸着法に期待される代表的な応用方法である。微小な試料の電気特性を計測するには、探針あるいはそれに代わるものを試料に当てなければならない。試料が数mm程度の大きさでありかつ探針を直接当てられる程度の剛性を持つものであるなら、たとえばプローバ (prober) を用いてそのまま探針を当て計測することが可能である。脆弱な材料で探針を直接当てられない場合には、金ペーストあるいは銀ペーストを用いて細い金属線を試料上に接着し、計測をおこなう手法が用いられる。特別な治具を用いて長さが0.2mmの試料に4探針の電極を接着したという報告はあるが¹⁴⁾、通常はこの手法は長さが1mm程度の試料測定にしか用いることはできない。試料がもっと小さい場合、リソグラフィの手法により4探針の電極を付けることは可能である。たとえば絶縁物基板上に試料をおき、金属を試料の厚みと同程度以上の厚みで蒸着する。次にレジストを塗布し電子ビームで望みのパターン形状を露光する。このマスクを用いてエッチングすることにより4探針の電極および探針を当てるため

の電極を試料上に作製することができる。しかし、試料自体がエッチングの工程にさらされるために、エッチングの工程により試料が損傷を受けないという前提が存在する。現実には、そのような前提を満足するような試料、電極金属、エッチング方法の組み合わせはむしろまれである。

集束イオンビーム直接蒸着法により、長さが数 μm 以上の脆弱な試料に対する4探針の電極作製が可能となる。条件としては数 10 eV のエネルギーによる損傷（1～数原子層の界面混合層が形成されるものと予想される）が電気特性の測定に決定的な影響を与えないということがある。この手法が有効であることが確立できれば、電気的な特性の測定のためにいかにして測定可能な大きさの試料を作製するかに腐心している新材料分野の研究において有用な手段となるものと予想される。その有効性を確立するために、有機物の結晶に対する電極作製を試みた。未だ損傷の影響が電気特性の妨げにはならないという結論には至っていないが、電極の形成が可能であることは確認できている。

有機物の結晶として、電荷移動錯体と呼ばれる範疇に属する導電性の結晶を用いた。電荷移動錯体の代表的なものの中に、DCQNI（Dicyanoquinonediimines）塩がある。

$(\text{DMe-DCQNI})_2\text{Cu}$ が低温まで安定な金属状態を保つことが発見¹⁵⁾されて以来、導電性有機結晶研究の大きなテーマとして、その金属に近い特性、半導体に近い特性あるいは絶縁物に近い特性が調べられている。試料として用いた $(\text{DI-DCQNI})_2\text{Li}$ はそのようなDCQNI塩の1種であり、その電気的な特性は現在も明らかにはなっていない。図5-23に加工の経過を示す。(a)は電極加工をおこなう前の $(\text{DI-DCQNI})_2\text{Li}$ 試料（半径 $\sim 2\mu\text{m}$ 、長さ $72\mu\text{m}$ の六角柱状）を示す。 54 eV の Au^+ ビームによる4探針の電極加工（電極の厚さは試料の直径と同程度にする）後、 Au^+ ビームにより電極を延ばしていく。この状態が(b)に示されている。引き続き、ボンディング用のパッド状電極を同じく Au^+ ビームにより作製し、IC用のパッケージに基板を接着した後、ワイヤボンディングによりパッド状電極とICパッケージの端子間を接続する。この状態の試料の様子は(c)に示されている。このようにして他の手段では測定が不可能であった試料の電気特性の測定をICパッケージの端子よりおこなうことが可能となる。この試料により、室温から冷却した場合に 220 K 付近で急激に抵抗値が増大する結果が得られている。この結果が真の結晶の特性を示すものか何らかの熱的な損傷を示すものなのかは現在のところまだ明らかではない。

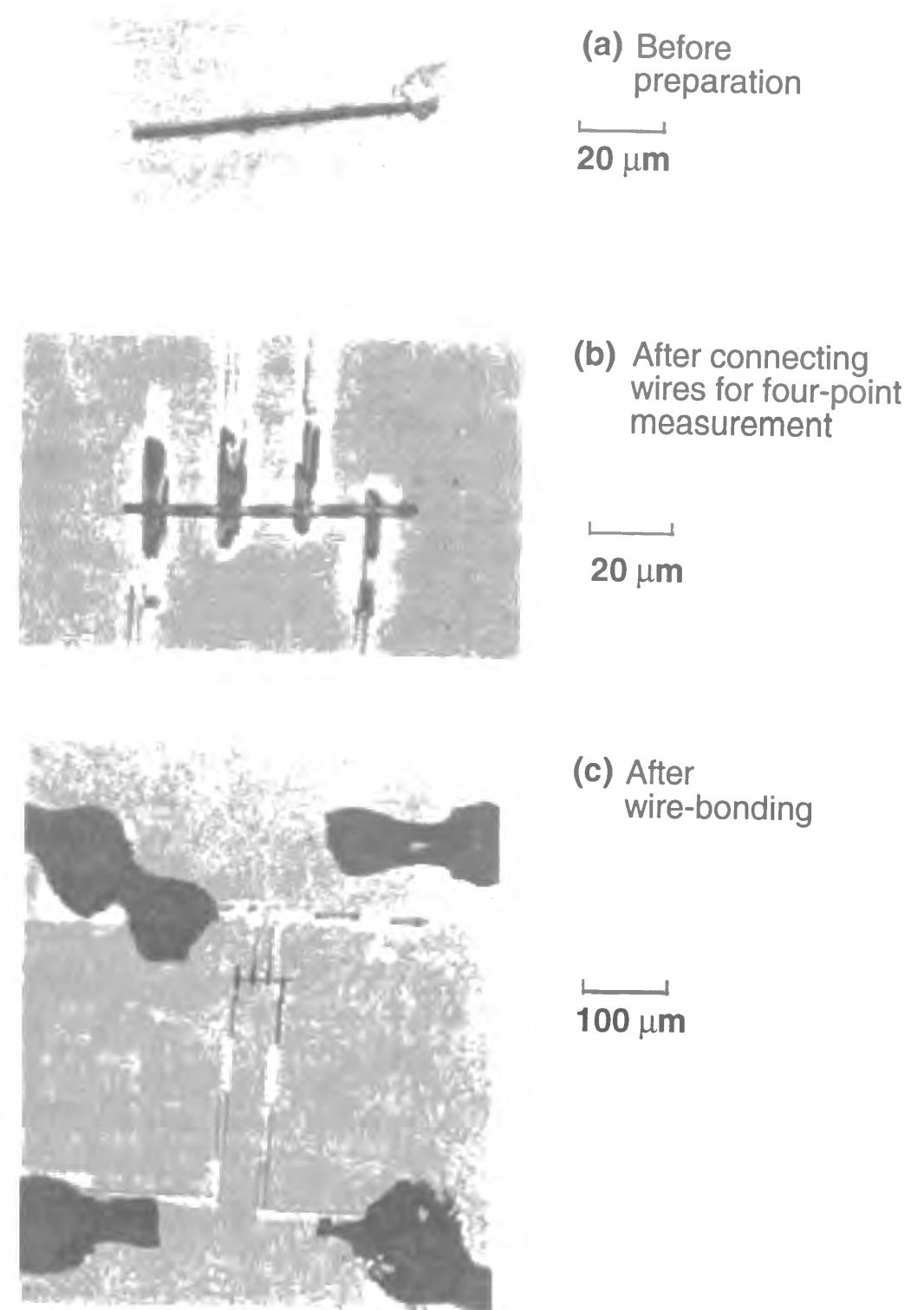


図5-23. 有機導電体結晶に対する電極作製例

このような試料に電極加工をおこなう上で制限になるのは、試料の大きさと形状である。試料と基板間に大きな隙間が生じるような形状であったり、段差があまりに大きいと接続が困難になる。また、試料が大きくなると減速電界に影響をおよぼし、イオンビームが段差部分から基板側に偏向されるために段差部分の接続が困難になる。経験的にいえば、細い柱状（直径数 μm 以下）の試料はこの手法に適している。この手法が試料の電気的な特性を損なわないことが証明されれば、導電性の新材料研究用の強力な手法として実用化されるものと思われる。

5－8．結言

集束イオンビーム直接蒸着法の特長を生かした応用に関して、絶縁物上、曲面上への蒸着、回路修正への応用、弾性表面波素子への応用、SQUIDへの応用、磁気多層膜への応用および微小試料に対する電極形成を試みた。その結果、絶縁物上への蒸着は、有限な抵抗値で接地された金属パターンから蒸着を始め、電荷の逃げ道を自身で作製しながら絶縁物上にパターンを延長する手法を確立した。曲面上への蒸着に関しては、ビーム位置が補正可能な範囲であれば、可能であることを確認した。回路修正への応用では、保護膜に覆われているICの配線パターン間の接続（修正）をおこない、集束イオンビーム直接蒸着法を用いることにより低抵抗で結線可能であることを確認した。弾性表面波素子への応用では、絶縁物上への蒸着手法をもちいて圧電体上に伝送型フィルターを作製し、複数の金属により電極の作製が可能であり、その基本的な特性に関してリソグラフィの工程を用いて作製されたフィルターと比較して遜色のないものであることを確認した。SQUIDへの応用では、準平面型ジョセフソン接合のマイクロブリッジ部分を集束イオンビーム直接蒸着法により作製し、DC-SQUID磁力計を構成してそれが遜色のない性能を持つことを確認した。磁気多層膜への応用においては、合金イオン源と質量分離器による金属多層膜作製の手法を確立し、GMR効果の発現を確認した。同時に、膜厚、平坦度等の制御において原子層程度の精度が可能であることが明らかになった。微小試料に対する電極形成においては、他の方法では電極の形成が不可能であるような微小で脆弱な試料に対して電極の形成が可能であることを明らかにした。

これらの結果は、真に実用的な段階にまで達しているものではないが、集束イオンビーム直接蒸着法の特長を生かす上で、その前提として基本的な問題がないことをそれぞれの応用例に対して示すと同時に、今後の応用研究に展望をもたらすものである。

第5章の参考文献

- 1) 長町信治、上田雅弘、山蔭康弘、丸野浩昌、浅利正敏：”集束イオンビーム直接蒸着法とその応用”、島津評論 51 (1994) 237.
- 2) J.Ishikawa and S.Nagamachi : "Bio-medical applicability of focused ion beam direct deposition", Proc. of BEAMS93 (1993) 219.
- 3) K.Nikawa : "Application of focused ion beam technique to failure analysis of very large scale integrations: A review", J.Vac.Sci.Technol. B9 (1991) 2566.
- 4) M.G.Holland and L.T.Claiborne : "Practical surface acoustic wave devices", Proc. of IEEE 62 (1974) 582.
- 5) M.Ueda, S.Nagamachi, T.Hata, K.Totani and J.Ishikawa : "Fabrication of surface acoustic wave device by focused ion beam direct deposition", Proc. of BEAMS96 (1996) 169.
- 6) K.K.Likharev : "Superconducting weak links", Rev.Mod.Phys. 51 (1979) 101.
- 7) H.Ohta : "A new Josephson Junction with a very short barrier length and a very low capacitance", IEEE Trans.Electron Devices ED-27 (1980) 2027.
- 8) D.Drung : "DC SQUID system overview", Supercond.Sci.Technol. 4 (1991) 377.
- 9) M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Eitenne, G.Creuzet, A.Friederich and J.Chazelas : "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices", Phys.Rev.Lett. 61 (1988) 2472.
- 10) S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche : "Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr and Fe/Cr", Phys.Rev.Lett. 64 (1990) 2304.
- 11) S.S.P.Parkin, Z.G.Li and D.J.Smith : "Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers", Appl.Phys.Lett. 58 (1991) 2710.
- 12) S.Nagamachi, M.Ueda, H.Sakakima, M.Satomi and J.Ishikawa : "Giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers fabricated by focused ion-beam direct deposition", J.Appl.Phys. 80 (1996) 4217.
- 13) H.Sakakima, M.Satomi, Y.Irie and Y.Kawawake : "Magnetoresistance in metallic multilayers", Trans.Mat.Res.Soc.Jpn. 15B (1994) 1083.
- 14) S.Matsuzaki : "A new method to attach electrical leads on a single crystal of a submillimeter size", Rev.Sci.Instrum. 65 (1994) 221.

15) A.Aumuller, P.E.G.Klebe, S.Hunig, J.U. von Schutz and H.P.Werner : "A radical anion salt of 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediiimine with extremely high electrical conductivity", Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 25 (1986) 740.

第 6 章 結論

本論文は、低エネルギー集束イオンビーム装置および直接蒸着用液体金属イオン源すなわち集束イオンビーム直接蒸着装置を開発し、集束イオンビーム直接蒸着法を新しい微細加工手法、成膜手法として実現し、直接蒸着膜の基礎的な特性の測定およびその応用に関する探索をおこなってきた成果をまとめたものである。本章では、上記内容に関する研究成果を総括し、今後の展望および課題について述べる。

6－1．低エネルギー集束イオンビーム装置の研究（第 2 章）

集束イオンビーム直接蒸着法を実現するため、50～100 eV のエネルギー領域において 1 μ m 以下の最小ビーム径を持つ低エネルギー集束イオンビーム装置の開発をおこなった。設計手法としてレンズ系の倍率、球面収差および色収差を評価しビーム径を予測する手法を確立した。この手法を用いて低エネルギーの集束特性に優れたレンズ系を設計し、質量分離器、偏向電極、XYZ ステージ、超高真空系等からなる低エネルギー集束イオンビーム装置を開発した。この装置により、初めて 1 μ m 以下の低エネルギービームが実現できた。得られたビームは Au⁺ ビームにおいて最小ビーム径 0.35 μ m、ビーム径 0.4～7 μ m においてビーム電流密度～300 A/m²（～30 mA/cm²）であった。

評価手法による予測ビーム径と実際に得られたビーム径を比較検討することにより、ビーム電流密度を決定しているのは色収差であり、さらに高いビーム電流密度を得るにはレンズ系の色収差の改善およびイオン源においてエネルギー幅の小さなイオンビームを得る必要があることが明らかになった。また、最小ビーム径を決定しているのは倍率と実効的な線源径であり、さらに小さなビーム径を得るにはレンズ系の倍率を小さくすること、および実効的な線源径の小さなイオン源を開発する必要があることも明らかになった。

光学系の改善について述べるならば、この研究で用いた軸対称な電界レンズ系の色収差、球面収差の評価手法のみならず、完全 3 次元系において幾何収差、空間電荷の影響、電極形状および位置の誤差も含めてもすべて評価することのできる設計手法が必要とされるであろう。また、評価手法だけでなく、1 μ m 以下が要求される加工精度、位置合わせ精度に現実にどのように対応するかも検討の余地が多く残されている。また、振動に対す

る対策、電源系のリップルに対する対策に関しても考えるべき課題は多い。

低エネルギー集束イオンビーム装置における今後の課題は、上記した色収差の改善、倍率の縮小の他、試料観察用の走査電子顕微鏡の組み込み、試料観察用光学顕微鏡の高解像度化、電界電離型ガスイオン源¹⁾の使用、複数イオン源の交換機能、基板加熱機能の組み込み、特性計測手段の組込等が考えられる。多種のイオン種を様々なエネルギーにおいて組み合わせることにより、超高真空中で多くの加工が連続的になされることは、いわゆる真空内一貫プロセス²⁾をこの装置のみで実現することをも意味する。

集束イオンビーム直接蒸着法が実用的な手法として広く社会に受け入れられるためには、装置があまり大がかりにならず、また高価にならないことも必要な条件であることを忘れてはなるまい。

6－2．直接蒸着用液体金属イオン源の研究（第3章）

集束イオンビーム直接蒸着法を目的とした、導電体用イオン源（Au、Cu、Al）、超伝導体用イオン源（Nb）および磁性体用イオン源（Co）の開発をおこなった。その結果、導電体用としては、Au－Si合金イオン源、Au－Cu合金イオン源、Au－Cu－Si合金イオン源、Au－Cu－Ge合金イオン源、Al－Au－Ge合金イオン源、Au－Cu－Al合金イオン源、Au－Cu－Al－Ge合金イオン源およびNb－Au－Cu合金イオン源が、超伝導体用イオン源としてNb－Au－Cu合金イオン源が、また磁性体用イオン源として、Cu－Co－Nb－Au合金イオン源が十分なビーム安定性と100時間以上の寿命をもち、実用に足る性能を満足した。しかし、Nb、Coにおいては、引き出しビーム中の割合が10％に満たないので、これを増やすための開発が必要であろう。

Nb－Au－Cu合金イオン源を用いてエネルギー分布の測定をおこない、各イオン種が通常の運転条件において20～30 eV程度のエネルギー幅を持つことを確認した。

今後、さらに多様なイオン種に対応することが求められるものと思われる。また、前節において述べたように、ビーム径の微細化、ビーム電流密度の増大にはイオン源に依存する部分が大きい。実効的な線源径、エネルギー幅に焦点を合わせそれらを最適化することを目的としたイオン源開発が今後必要とされるであろう。そのような開発をより計画的系統的におこなうためにも、必ずしも現在明らかにされているとは言えない液体金属イオン源におけるイオン化機構の解明が待たれる。

液体金属イオン源は小規模の装置により金属イオンビームを長時間安定に得ることが可能な、貴重な手法である。現在は集束イオンビームに用いられるのみであるが、より広範囲な利用が可能であろうと思われる。また、運転条件を変えることにより、非常に多くの中性原子あるいは液滴が発生することも知られている³⁾。中性原子源として利用することにより新しい真空蒸着手法となることも可能であろうと思われる。

6－3．集束イオンビーム直接蒸着法で成膜した薄膜の評価研究（第4章）

低エネルギー集束イオンビームにより金属薄膜を成膜し、付着確率の測定、高純度成膜の確認、電気特性、超伝導特性、および蒸着膜の結晶構造に関して評価をおこなった。付着確率に関しては従来の測定結果に対してより確度の高い精密な測定結果を得ることができた。純度に関してオージェ電子分光法と2次イオン質量分析法を用いてAu試料の分析をおこない、電流密度と残留ガス圧から予想される純度と矛盾しない高純度が達成されていることを確認した。この結果により、集束イオンビーム直接蒸着法が高純度薄膜を作製することのできる新しい手法であることを証明した。電気特性に関し、Au、Cu、Alについて抵抗率を測定し、エネルギーに対する明瞭な依存性は認められず、バルク抵抗値の1.2～1.6倍（Au、Cu）、2.2～2.7倍（Al）という薄膜として実用上問題のない値であることを確認した。バルク値との差は、結晶構造に起因するものと思われる。超伝導特性に関しては、Nbの臨界温度の測定をおこない、エネルギーに対する依存性は認められないこと、8.5～9 Kという実用に足る臨界温度を持つことを確認した。蒸着膜の結晶構造に関しては、反射高速電子回折法、透過電子顕微鏡像およびX線回折法により解析した結果、最表面はアモルファスに近い状態であること、結晶粒径が30～100 nmの多結晶であること、各結晶粒は偏った配向をしているという結果を得た。

これらの結果はまだ断片的なものであり、集束イオンビーム直接蒸着膜の基本的な特性全体を明らかにするためには、多種の元素に関して系統的により詳細に研究をおこなうことが必要である。また、これにより不純物の影響より逃れることが困難であったイオンビーム蒸着手法自体の特性がかなりの部分明らかにされるであろう。

エネルギーの効果に関して、現状では明白な効果は観測されていない。イオンビーム自体のエネルギー幅が20～30 eVと比較的大きいことによりエネルギーの効果が隠されている可能性もあり、今後イオン源技術の進歩によりエネルギー幅をもっと狭い範囲に制御して研究を続ける必要があるであろう。この手法は今後、低エネルギーイオンと物質の

相互作用においてイオンの運動エネルギーが物質形成過程を支配することによる結晶構造制御の可能性、さらにそのような過程を経ることにより初めて可能になるような原子間結合^{4、5)}の可能性を探索するための有用な手段である。

6－4．集束イオンビーム直接蒸着法の応用研究（第5章）

集束イオンビーム直接蒸着法の特長を生かした応用の探索として、絶縁物上曲面上への蒸着、回路修正への応用、弾性表面波素子への応用、SQUIDへの応用、磁気多層膜への応用および微小試料に対する電極形成を試みた。絶縁物上への蒸着は、有限な抵抗値で接地された金属パターンから蒸着を始めることにより電荷の逃げ道を自身で作製しながらパターンを延長する手法を確立した。曲面上への蒸着に関しては、ビーム位置が補正可能な範囲であれば、可能であることを確認した。回路修正への応用では、保護膜に覆われているICの配線パターン間の接続が低抵抗で可能であることを確認した。弾性表面波素子への応用では、複数の金属により電極の作製が可能であり、その基本的な特性に関してリソグラフィーの工程を用いて作製されたフィルターと比較して遜色のないものであることを確認した。SQUIDへの応用では、準平面型ジョセフソン接合のマイクロブリッジ部分を集束イオンビーム直接蒸着法により作製し、DC-SQUID磁力計を構成してそれが従来のもので比較して遜色のない性能を持つことを確認した。磁気多層膜への応用において、合金イオン源と質量分離器による金属多層膜作製の手法を確立し、GMR効果の発現を確認した。また同時に、膜厚、平坦度等の制御において原子層程度の精度が可能であることが明らかになった。微小試料に対する電極形成においては、他の方法では電極の形成が不可能であるような微小で脆弱な試料に対して電極の形成が可能であることを明らかにした。

今後、これらの応用研究をさらに発展させて、真に実用的な領域に到達させなければならない。重要なことは他の手法では不可能な加工をこの手法で実現することである。そのための応用の探索は継続して続けられなければならないであろう。

生産用の成膜装置という観点から見ると、この手法の最大の欠点は、量産に不向きであることである。たとえば、図2－12に示したシリコン基板上に描画した「FIBDD」という金文字は、描画に要した時間は約20分であり、偏向電極に与える電位を制御するコンピュータのプログラミングに要した時間とあわせても加工に要した時間は半日程度である。通常のリソグラフィープロセスにおいて同じ大きさの「FIBDD」を作製しよ

うとすると、プロセスの条件はすでに確定されているとしても、プロセスに要する時間は2～3日、マスクの製作も含めると少なくとも1週間の時間がかかる。しかし、通常のプロセスでは、それが100万個の「FIBDD」であってもほぼ同じ時間で作製できるが、集束イオンビーム直接蒸着法にとっては装置寿命よりも長くなり実質的に不可能である。コストについても同様な比較をおこなうことが可能である。リソグラフィーで「FIBDD」を作製するためには、全体で集束イオンビーム装置の約10倍程度の価格のプロセス装置が必要とされる。さらに、リソグラフィーではクリーンルーム、何種類かの産業廃棄物の処理等付帯設備も必要になるのに対し、低エネルギー集束イオンビーム装置は通常の実験室に設置が可能であり、産業廃棄物も一切出ない。これらのことを考えると、研究開発における開発期間の短縮、および少量生産における設備費の縮小という観点において、集束イオンビーム直接蒸着法がコスト的にも成り立つ場所があるものと考えられる。今後、このような観点で応用を探索していくことも必要である。

第 6 章の参考文献

1) J.Oroff : "High-resolution focused ion beams", Rev.Sci.Instrum. 64 (1993) 1105.
2) E.Miyauchi and H.Hashimoto : "Application of focused ion beam technology to maskless ion implantation in a molecular beam epitaxy grown GaAs or AlGaAs epitaxial layer for three-dimensional pattern doping crystal growth", J.Vac.Sci.Technol. A4 (1986) 933.
3) C.D'Cruz, K.Pourrezaei and A.Wagner : "Ion cluster emission and deposition from liquid gold ion sources", J.Appl.Phys. 58 (1985) 2724.
4) 石川順三：” 極低エネルギーイオンビームを用いた薄膜形成” 応用物理 62 (1993) 1180.
5) J.Ishikawa : "Applications of negative-ion beams", Surf.Coat.Technol. 65 (1994) 64.

謝辞

本研究の検討を開始した時より本論文をまとめるまで、長期間にわたり終始親切なご指導とあたたかいご鞭撻をいただきました京都大学大学院工学研究科教授 石川順三博士に心より深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、ご懇篤なるご検討とご教示をいただきました京都大学大学院工学研究科教授 松波弘之博士、同教授 松重和美博士に厚くお礼申し上げます。

本研究を開始するきっかけを与えて下さり遂行にあたりあたたかいご鞭撻をいただいた株式会社島津製作所 元技術研究本部本部長 喜利元貞博士、研究遂行にあたりご指導ご鞭撻をいただきました株式会社島津製作所 研究開発担当専務取締役 田原康雄氏、株式会社島津製作所 元けいはんな研究所所長 浅利正敏博士、株式会社島津製作所 基盤技術研究所所長 吉田多見男博士に心より感謝いたします。

本研究の光学系評価手法を確立する上でご指導とご検討をいただきました京都府立大学助教授 春山洋一博士に深く感謝いたします。

本研究の内容を高く評価していただき、あたたかいご鞭撻をいただきました大阪大学基礎工学部教授 蒲生健次博士に深く感謝いたします。

本研究の内容を高く評価していただき、微小試料への電極作成のきっかけを与えて下さいました北陸先端科学技術大学院大学教授 三谷洋興博士に深く感謝いたします。微小試料への電極作成に関してご指導とご協力いただきました分子科学研究所 浅香修治博士、加藤清則博士に心より感謝いたします。

磁気多層膜への応用に関し、ご指導とご協力をいただきました松下電器株式会社中央研究所 榊間博博士、里見三男氏に心より感謝いたします。

弾性表面波素子への応用に関し、ご指導とご協力をいただきましたローム株式会社 V L S I 研究開発部 高須秀視部長、波多俊弘氏、戸谷一幸氏に心より感謝いたします。

超微小試料への電極形成の可能性に関し、ご指導とご協力とあたたかいご鞭撻をいただきました日本電気株式会社基礎研究所 松井真二博士、落合幸徳博士に心より感謝いたします。

集束イオンビーム直接蒸着法の応用の探索に関し、東京大学生産技術研究所教授 二瓶好正博士、東北大学工学部教授 江刺正喜博士、広島大学工学部教授 廣瀬全孝博士、電子技術総合研究所 古室昌徳博士をはじめとする多数の方に貴重なお時間をいただき、ご指導ご鞭撻を賜りました。心より深く感謝いたします。

著者ととともに低エネルギー集束イオンビーム装置の設計製作に従事し、集束イオンビーム直接蒸着法の確立に絶大な貢献のあった株式会社島津製作所 山蔭康弘氏、上田雅弘氏、丸野浩昌氏に深く感謝いたします。また、短期間とはいえ低エネルギー集束イオンビーム装置の設計製作に関わっていただきました株式会社島津製作所 杉本征治氏、堀川浩司氏、上田雅之氏、近藤泰志氏に感謝いたします。

超伝導薄膜の評価とSQUIDへの応用に関しご協力いただきました株式会社島津製作所 品田恵氏、藤山陽一氏、務中達也氏、山田康晴氏に感謝いたします。

試料ステージの設計製作をしていただきました株式会社島津製作所 生産技術研究所の皆様感謝いたします。そのほか低エネルギー集束イオンビーム装置の製作にあたりご指導ご協力をいただきました、中央工作部ほか株式会社島津製作所の多数の方に感謝いたします。

研究業績目録

[Papers and Letters]

- 1) S.Nagamachi, Y.Yamakage, H.Maruno, M.Ueda, S.Sugimoto, M. Asari and J.Ishikawa : "Focused ion beam direct deposition of gold", Appl.Phys.Lett. 62 (1993) 2143.
- 2) 長町信治、山蔭康弘、丸野浩昌、上田雅弘、杉本征治、浅利正敏、石川順三：” 低エネルギー集束イオンビーム直接蒸着装置の開発” 、真空 36 (1993)885.
- 3) S.Nagamachi, Y.Yanakage, M.Ueda, H.Maruno, K.Shinada, Y.Fujiyama, M.Asari and J.Ishikawa : "Focused ion beam direct deposition of superconductive thin film", Appl.Phys.Lett. 65 (1994) 3278.
- 4) M.Ueda, S.Nagamachi, Y.Yamakage, H.Maruno and J.Ishikawa : "Low-energy focused ion-beam system for direct deposition", SPIE 2522 (1995) 397.
- 5) S.Nagamachi, Y.Yamakage, M.Ueda, H.Maruno and J.Ishikawa : "Focused ion-beam direct deposition of metal thin film", Rev.Sci.Instrum. 67 (1996) 2351.
- 6) S.Nagamachi, M.Ueda, H.Sakakima, M.Satomi and J.Ishikawa : "Giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers fabricated by focused ion-beam direct deposition", J.Appl.Phys. 80 (1996) 4217.
- 7) S.Nagamachi, M.Ueda, Y.Yamakage, H.Maruno and J.Ishikawa : "Optical properties of low energy focused ion beam apparatus for direct deposition", Rev.Sci.Instrum. 68 (1997) 2331.

[Reviews]

- 1) 長町信治、上田雅弘、山蔭康弘、丸野浩昌、浅利正敏：” 集束イオンビーム直接蒸着法とその応用” 、島津評論 51 (1994) 237.
- 2) 長町信治、上田雅弘、石川順三：” 低エネルギー集束イオンビームによる薄膜形成” 、表面科学 16 (1995) 724.
- 3) 長町信治、上田雅弘、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法” 、新素材 1995.12. (1995) 33.

[Proc. of Symposium]

1) 山蔭康弘、長町信治、丸野浩昌、上田雅弘、杉本征治、上田雅之、浅利正敏、石川順三：” N b 合金液体金属イオン源”、第 3 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1992) 89.

2) 長町信治、山蔭康弘、上田雅弘、丸野浩昌、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着装置の開発”、第 4 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1993) 101.

3) 長町信治、山蔭康弘、上田雅弘、丸野浩昌、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法による金、銅およびアルミニウムの成膜”、第 4 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1993) 189.

4) 長町信治、山蔭康弘、上田雅弘、丸野浩昌、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法による超伝導薄膜の成膜”、第 4 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1993) 119.

5) 石川順三、長町信治：” 集束イオンビーム直接蒸着技術の医学への応用の可能性”、第 4 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1993) 219.

6) 長町信治、上田雅弘、山蔭康弘、丸野浩昌、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着膜の膜質評価”、第 5 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1994) 137.

7) 長町信治、上田雅弘、山蔭康弘、丸野浩昌、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法によるジョセフソン接合の作成”、第 5 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1994) 97.

8) 上田雅弘、長町信治、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法を用いた微細加工 ”、電気化学協会第 6 2 回シンポジウム (1995) 49.

9) 上田雅弘、長町信治、榊間博、里見三男、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法によるジョセフソン接合の作成”、第 6 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1995) 69.

10) 上田雅弘、長町信治、波多俊弘、戸谷一幸、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法による弾性表面波素子の作成”、電気化学協会第 6 3 回シンポジウム (1996) 45.

11) 上田雅弘、長町信治、波多俊弘、戸谷一幸、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法による弾性表面波素子の作成”、第 6 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1996) 169.

[Meeting's Abstracts]

1) 山蔭康弘、長町信治：” 低エネルギー集束イオンビームによる金属直描”、日本学術振興会第 1 4 1 委員会第 7 5 回・第 1 5 1 委員会第 2 5 回研究会合同研究会資料 (1993) 90.

2) 長町信治、山蔭康弘、浅利正敏：” 低エネルギー集束イオンビーム直接蒸着法”、第 1 3 回粒子線技術開発研究委員会予稿集 (1993).

3) 長町信治：” 集束イオンビーム直接蒸着法による金、銅およびニオブの成膜”、第 4 0 回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1993) 29p-GA-11.

4) 山蔭康弘、長町信治、丸野浩昌、上田雅弘、杉本征治、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法による N b 薄膜形成”、第 4 0 回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1993) 31a-PA-35.

5) 丸野浩昌、長町信治、山蔭康弘、上田雅弘、杉本征治、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着装置の開発”、第 4 0 回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1993) 30P-H-16.

6) 長町信治、山蔭康弘、浅利正敏：” 低エネルギー集束イオンビーム直接蒸着法”、日本学術振興会第 1 3 2 委員会第 1 2 2 回研究会資料 (1993) 7.

7) 長町信治、山蔭康弘、丸野浩昌、上田雅弘、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法によるアルミニウムの成膜”、第 5 4 回応用物理学会学術講演会予稿集 (1993) 30a-T-2.

8) 長町信治、山蔭康弘、丸野浩昌、上田雅弘、品田恵、藤山陽一、浅利正敏、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法によるジョセフソン接合形成”、第 5 4 回応用物理学会学術講演会予稿集 (1993) 30p-ZK-1.

9) 長町信治：” 集束イオンビーム直接蒸着法とその応用”、平成 5 年電気関係学会関西支部連合大会予稿集 (1993) S6-3.

- 10) 上田雅弘、長町信治、山蔭康弘、丸野浩昌、品田恵、藤山陽一、浅利正敏、石川順三：
” 集束イオンビーム直接蒸着法によるニオブ薄膜形成その 2 ”、第 4 1 回応用物理学
関連連合講演会予稿集 (1994) 28p-ZT-8.
- 11) S.Nagamachi, Y.Yamakage, M.Ueda, H.Maruno, M.Asari and J.Ishikawa : "Low energy
focused ion beam direct deposition", International workshop on ion micro beams - Generation and
application (1994) T22.
- 12) 上田雅弘、長町信治、山蔭康弘、丸野浩昌、品田恵、藤山陽一、浅利正敏、石川順三：
” 集束イオンビーム直接蒸着法によるジョセフソン接合形成その 2 ”、第 5 5 回応用
物理学会学術講演会予稿集 (1994) 20a-ZS-1.
- 13) 長町信治、上田雅弘：” 集束イオンビームによる微細加工技術”、日本学術振興会第
1 3 6 委員会第 3 部会第 2 回研究会資料 (1994).
- 14) 上田雅弘、長町信治、山蔭康弘、丸野浩昌、品田恵、藤山陽一、石川順三：” 集束イ
オンビーム直接蒸着法によるジョセフソン接合形成その 3 ”、第 4 2 回応用物理学関連
連合講演会予稿集 (1995) 29a-TF-1.
- 15) 上田雅弘、長町信治、榊間博、里見三男、入江庸介、石川順三：” 集束イオンビーム
直接蒸着法による磁性薄膜の作成”、第 5 6 回応用物理学会学術講演会 (1995) 26a-B-8.
- 16) 榊間博、里見三男、入江庸介、上田雅弘、長町信治、石川順三：” 集束イオンビーム
蒸着による [C o / C u] 人工格子膜のMR 特性”、第 1 9 回日本磁気学会学術講演会
予稿集 (1995) 95.
- 17) 上田雅弘、長町信治、波多俊弘、戸谷一幸、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着
法による弾性表面波素子の作成”、第 4 3 回応用物理学関連連合講演会予稿集 (1996)
28p-ZS-13
- 18) 上田雅弘、長町信治、波多俊弘、戸谷一幸、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着
法による弾性表面波素子の作成その 2 ”、第 5 7 回応用物理学会学術講演会 (1996) 7a-
SKL-14
- 19) 長町信治、石川順三：” 集束イオンビーム直接蒸着法による微細構造形成”、日本
学術振興会第 1 3 2 委員会第 1 3 6 回研究会資料 (1997) 13.